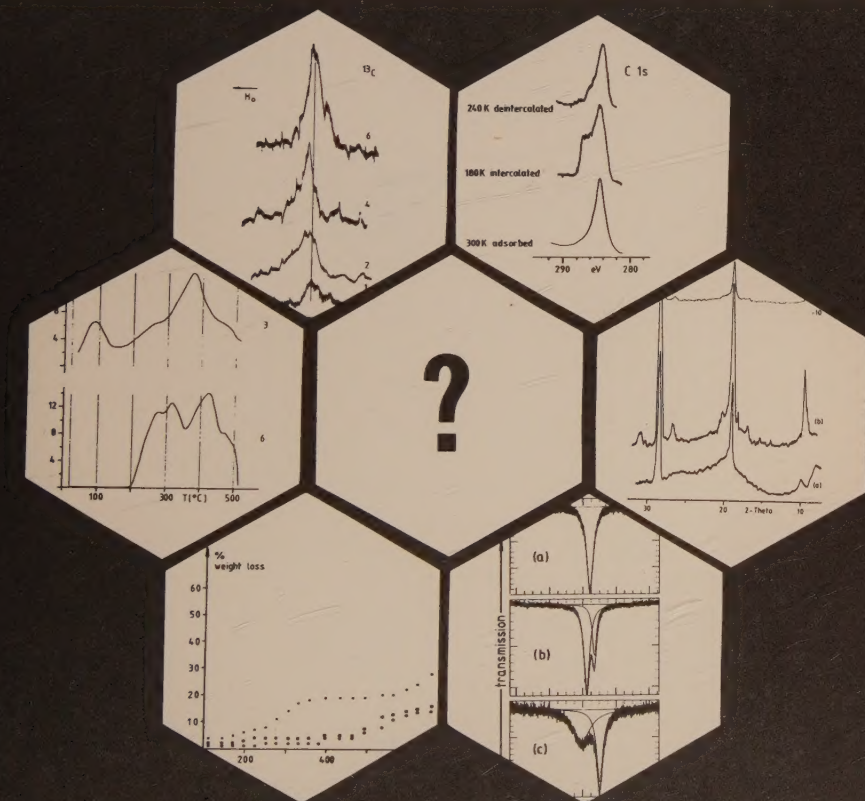


Marginalien in Schwarz

Beiträge zur Chemie der Intercalations=
reaktion in Graphit



Robert Schlögl

Diss. München 1982



MARGINALIEN IN SCHWARZ

Beiträge zur Chemie der Intercalations-
Reaktion in Graphit

Dissertation der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

Robert Schlögl

München, 5.7.1982

1. Berichterstatter: Professor Dr. H.P. Boehm

2. Berichterstatter: Professor Dr. A. Weiss

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Juli 1982

"Was ich nicht weiß, macht mich nicht schwarz."

R.Klaffenböck

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für
Anorganische Chemie der Universität München unter
Leitung von Herrn Prof.Dr.H.P.Boehm in der Zeit von
Juni 1979 bis Juli 1982 durchgeführt.

Der Verfasser dankt Mitgliedern des
Fachbereichsrates 1982 für die wertvolle Anregung
zur Übersetzung des englischen Originals dieser Arbeit

Tabelle 0

Dank +)

Name	Ort	Beitrag
J. Abbarth	München	NMR, Berechnungen
M. Audier	Grenoble	Elektronenbeugung
H. Baueregger	München	F-Praktikum
M. Bodo	München	F-Praktikum
H. P. Boehm	München	Korrekturen
P. Bowen	Cambridge	Mössbauer
W. Breimeier	München	F-Praktikum
C. Fulka	München	F-Praktikum
G. Hanatschek	München	IR-Spektroskopie
C. Hechtel	München	F-Praktikum
B. Hofmann	München	F-Praktikum
M. Huber	München	Analysen
W. Jones	Cambridge	Mössbauer
H. Lenke	München	Glasarbeiten
M. Letellier	Orléans	NMR
G. R. Millward	Cambridge	HTEM
J. J. Nickl	München	Rasterelektronenmikroskopie
E. Ostermeier	München	F-Praktikum
G. M. Parkinson	Cambridge	Elektronenbeugung
H. Schoppet	München	Analysen
A. Sebald	München	Tippen, mannigfaltig
R. Setton	Orléans	NMR, Gastfreundschaft
J. M. Thomas	Cambridge	Großzügigkeit
B. Woratschek	München	F-Praktikum
G. Wortmann	Berlin	Mössbauer
B. Wrackmeyer	München	Chemikalien

+) in alphabetischer Reihenfolge

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
Literaturverzeichnis	14
2. Kapitel 1	
Vergleichende XPS Untersuchung von natürlichen und synthetischen Graphiten	16
Zusammenfassung	16
Einleitung	17
Experimentelles	18
Ergebnisse	23
Valenzbandspektren	23
C 1s Bindungsenergien	30
C 1s Feinstruktur	36
Hochtemperaturspektren	43
Thermische Zersetzungsversuche	46
Zusammenfassung und Schlussfolgerung	56
Literaturverzeichnis	59
3. Kapitel 2	
Mikrostruktur und Stabilität von Eisenchlorid- Graphitverbindungen	61
Zusammenfassung	61
Einleitung	62
Experimentelles	66
Ergebnisse	
FeCl ₃ Graphite	70
Elementaranalysen	70
Pulverdiffraktometrie	73
Einfluss des Röntgenstrahls auf die De- intercalation	81
Mössbauerspektroskopie	83
Thermogravimetrische Analysen	90
Lösungsmittelbehandlung	92
Vakuumbehandlung	93
Transmissionselektronenmikroskopie	96

FeCl ₂ Graphite	98
Chemische Analysen.....	98
Röntgenbeugung.....	100
Mössbauerspektroskopie.....	107
Transmissionselektronenmikroskopie.....	113
Zusammenfassende Diskussion.....	116
Literaturverzeichnis.....	120

4. Kapitel 3

Mikrostruktur und Stabilität von Graphit-Eisen- chloridverbindungen	
XPS Untersuchungen.....	124
Zusammenfassung.....	124
Einleitung.....	125
Experimentelles.....	127
Anmerkungen zu einigen Voraussetzungen.....	129
Ergebnisse der C 1s und Cl 2p Spektren.....	137
Die Eisen-Rumpfniveau-Spektren.....	153
Entstehung und Ursache von Satelliten.....	153
Die Fe 2p Spektren der GICs.....	159
Die Fe 3s Spektren.....	176
Abschließende Zusammenfassung.....	183
Literaturverzeichnis.....	185

5. Kapitel 4

Darstellung und Charakterisierung von Graphit- verbindungen mit Zinn-(IV) Verbindungen.....	188
Zusammenfassung.....	188
Einleitung.....	188
Experimentelles zur Darstellung.....	189
Syntheseverfahren.....	191
Röntgenbeugung.....	197
Mössbauerspektroskopie.....	207
Photoelektronenspektroskopie (XPS).....	213
NMR Untersuchungen.....	220
13 C NMR Spektren.....	221
119 Sn NMR Spektren.....	223
1 H NMR Spektren.....	225
Thermische Zersetzung.....	237

Zusammenfassung und Schlußfolgerung.....	244
Literaturverzeichnis.....	247
6. Kapitel 5	
Die Reaktion von Graphit Kalium mit Wasser und Tetrahydrofuran (THF).....	249
Zusammenfassung.....	249
Einleitung.....	250
Experimentelles.....	251
Die Reaktion mit Wasser und THF.....	253
Durchführung.....	253
Quantitative Ergebnisse.....	254
Qualitative Analyse der Gasphase.....	261
Pulverdiffraktometrie.....	264
Rasterelektronenmikroskopie.....	268
Thermische Zersetzungsreaktionen.....	271
Reaktionen von Graphit Kalium mit Lösungen von Metallsalzen in THF.....	282
Darstellungsversuche.....	284
Pulverdiffraktometrie.....	289
Rasterelektronenmikroskopie.....	294
Thermische Zersetzung.....	299
Abschließende Zusammenfassung.....	302
Literaturverzeichnis.....	306
7. Gesamtzusammenfassung der Ergebnisse.....	309

Einleitung

Intercalationsverbindungen sind Festkörper, die aus einem Wirtsgitter mit Hohlräumen und einer dort eingelagerten Verbindung bestehen. Von festen Lösungen, Gläsern, etc. sind sie durch topochemische Effekte unterschieden: Stöchiometrie und Struktur gehorchen den Erfordernissen des Wirtsgitters. Dieses ist im allgemeinen wohl geordnet und chemisch inert; es können zwei große Gruppen unterschieden werden:

- a) molekulare, isolierende Verbindungen (organische Polymere, Schichtsilikate, Zeolithe),
- b) elektrisch leitende Schichtverbindungen (Graphit, Übergangsmetall-Chalkogenide, Metalloxide).

Die Wechselwirkung mit der eingelagerten Spezies kann sehr stark sein (interstitielle Carbide, Graphitfluorid, Graphitoxid) oder auch sehr schwach (Brom in Graphit). Allgemein werden die Verbindungen mit "schwachen" Wechselwirkungen als Intercalationsverbindungen bezeichnet.

Die eingelagerte Substanz kann auf zwei Wegen mit dem Wirt reagieren:

- a) durch Säure - Base Reaktion (Lewis oder Brønstedt),
- b) durch Redox-Reaktion, wobei der Wirt entweder oxidiert (Akzeptor -Verbindung) oder reduziert (Donor-Verbindung) wird. Graphit nimmt eine Sonderstellung ein, da er redox-amphoter ist. Die Redoxreaktionen müssen nicht stöchiometrisch ablaufen, sondern können von der Bildung kovalenter Bindungen unterstützt werden.

Da bei der Verbindungsbildung das Wirtsgitter chemisch

nicht angegriffen werden soll, sind ideale Intercalationsreaktionen reversibel.

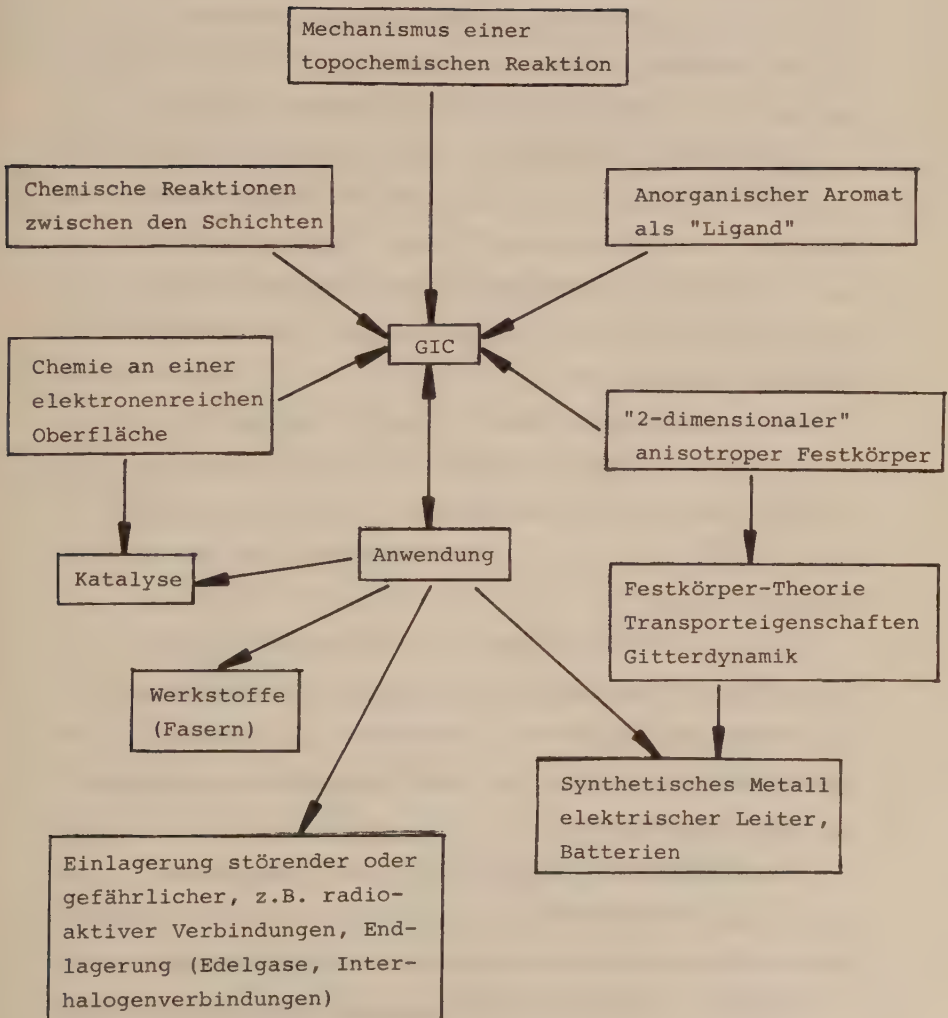
Graphitverbindungen (GIC's) gehören zu den ausführlich untersuchten Intercalationsverbindungen (siehe unten). In Schema 1 sind einige Aspekte der intensiven Forschungsarbeit dargestellt. Daraus geht hervor, daß die Graphitforschung im Grenzgebiet zwischen Chemie, Physik und Ingenieurwissenschaften angesiedelt ist.

Alle aufgeführten Effekte und Eigenschaften lassen sich idealisiert auf die Frage nach den mikroskopischen (molekularen) Bindungseigenschaften von Graphit und Intercalat zurückführen.

Ein einfaches Modell wäre eine Sandwich-Struktur aus zwei aromatischen Molekülen und dem Intercalat, für das π - π - oder σ - π -Wechselwirkungen zugelassen werden. Solch ein Modell vernachlässigt zwar die topochemischen, kooperativen und Fehlordnungs-Effekte, erlaubt aber eine "anschauliche" Betrachtung der elektronischen Wechselbeziehungen; die Erkenntnisse der Molekül- und metallorganischen Chemie können voll eingebracht werden.

Zum Beispiel die Frage, warum der Charge-Transfer in diesen Verbindungen so klein und schwer messbar ist, kann in diesem Modell leicht beantwortet werden: da im Grundzustand am Aromaten nur vollständig aufgefüllte MO's zur Verfügung stehen, führt die Bildung einer Donor-Verbindung zur Besetzung antibindender Zustände; die Oxidation durch einen Acceptor reduziert die Anzahl bindender Elektronen. In beiden Fällen wird die Bindungsordnung reduziert und

Schema 1



das System destabilisiert. Dem steht ein Gewinn an Coulomb-Energie gegenüber. Da der Aromat als chemisch inert angesehen wird, ist der Spielraum für Elektronen-übertragungs-Reaktionen sehr klein; gleichzeitig wird eine "gute" Graphitverbindung (hohe Leitfähigkeit) chemisch sehr unbeständig sein, beständige Verbindungen dagegen werden schlechte elektrische Leiter sein.

Nach diesem Modell können nahezu alle Moleküle eingelagert werden: sobald eine Präparationsmethode angewandt wird, die die van der Waals Wechselwirkungen der Wirtsmoleküle reduziert, sollte jedes Molekül einlagerbar sein, das einen Ladungsaustausch mit dem Wirt sicherstellen kann.

Nicht erklärbar sind mit diesem Modell die Kristallstruktur, die Stöchiometrie und die Tatsache, daß der minimale festgestellte Charge-Transfer so bedeutende Veränderungen der makroskopischen Eigenschaften des Graphits bewirkt.

Sterische Gründe regeln die sicher nicht orbital-kontrollierte Stöchiometrie und erklären das Auftreten geordneter und ungeordneter Strukturen; die Tendenz, kommensurable Teilgitter zu bilden erklärt Überstrukturen und Phasenumwandlungen.

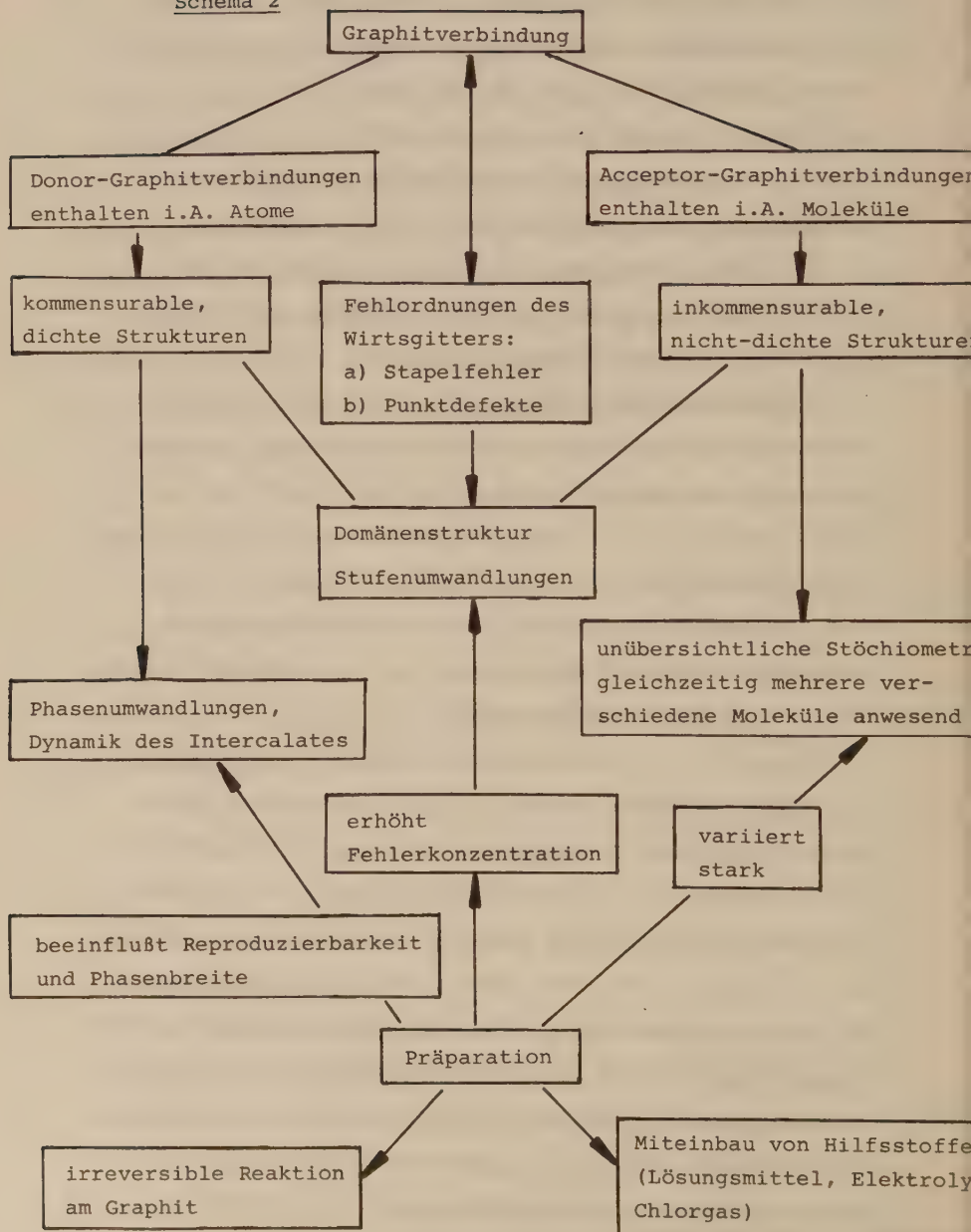
Die Transporteigenschaften solcher Verbindungen folgen aus der Bandstruktur; sie ist durch die Stabilität und struktur-steuernde Wirkung des Wirtsgitters sehr ähnlich der des Graphits: auf beiden Seiten des nahezu unveränderten Fermi-Niveaus liegen π Bänder, die flach zwischen

den Atomen und stark anisotrop in deren Nähe verlaufen: die Fermi-Flächen sind komplex und berühren sich nur an ausgezeichneten Stellen in der Brillouin-Zone; die Zustandsdichte ist sehr klein in der Nähe von E_F . Daraus folgt die Anisotropie der Transporteigenschaften. Die beobachteten hohen relativen Änderungen erklären sich aus der hohen Beweglichkeit der Ladungsträger und aus der hohen Empfindlichkeit der Zustandsdichte bei minimaler Variation der Ladungsträgeranzahl.

Idealerweise stellt eine GIC einen Einkristall dar; zwischen perfekten Kohlenstoffschichten befindet sich die chemisch eindeutig definierte, eingelagerte Substanz in dichter Packung und in möglichst weitgehender Orientierung relativ zum Wirtsgitter (epitaktische Ordnung). Die Stapelfolge ist ebenfalls perfekt: zwischen n identisch oder regelmäßig versetzten Graphitschichten (n = "Stufe") liegt jeweils eine Schicht Intercalat.

Reale GIC's sind wesentlich komplexer, das Schema 2 gibt einige Einflüsse wieder. Im allgemeinen sind Donor-Verbindungen durch die atomare Natur ihrer eingelagerten Species wesentlich "idealer" als die sehr schwer charakterisierbaren molekularen Acceptor-Verbindungen. Die Mehrheit der Erkenntnisse über GIC's wurde deshalb an Donor-Verbindungen (Alkalimetall-Verbindungen) abgeleitet; da die Akzeptor-Verbindungen (Hauptgruppenelement-Fluoride und -Chloride) aber die technologisch wertvolleren Verbindungen (Leitfähigkeit) darstellen, wurden diese unter fragwürdigen Vereinfachungen theoretisch ebenfalls behandelt.

Schema 2



Die wesentlichste Abweichung realer GIC's von idealen Verbindungen liegt in der Domänen- und Inselstruktur sowohl der gesamten GIC als auch des Intercalatteilgitters. Ein makroskopischer "GIC-Kristall" besteht aus Domänen (50 - 100 nm) mit regelmäßiger Stapelfolge; die intercalierte Substanz ist im allgemeinen nicht dicht gepackt, sondern bildet 2D-Inseln zwischen zwei Kohlenstoffschichten mit Hohlräumen, die leer oder von "Hilfsstoffen" ausgefüllt sind (hohe Nichtstöchiometrie und Phasenbreite). Dadurch wird die Überprüfung makroskopischer Modellvorstellungen (Bandstruktur, Transporteigenschaften) an realen GIC's äußerst erschwert, bei Acceptor-Verbindungen ist ihre Anwendung auf stark verdünnte Verbindungen (störungstheoretische Behandlung im Rahmen der Graphitstruktur) oder rein empirische Modelle beschränkt.

Eine bestmögliche Annäherung von realen GIC's an die ideale Verbindung wurde durch die Verwendung natürlicher echter Graphit-Einkristalle (Madagascar, Ticonderoga) oder eines künstlichen, in der (für die Intercalationseigenschaften entscheidenden) c-Richtung quasi-einkristallinen Graphits (HOPG) erreicht. Die Verfügbarkeit dieser Materialien war eine entscheidende Voraussetzung für die vor allem physikalisch orientierte Graphitforschung.

Die Entwicklung der Kenntnis über die hier relevanten GIC's sei mit folgenden Schlaglichtern aufgezeigt:

Graphitverbindungen wurden bereits vor 100 Jahren [1]

beschrieben, ihre Natur als lamellare Schichtverbindungen erst durch Röntgenbeugung erkannt, und das idealisierte Stufenmodell der GIC's wurde vor ca. 50 Jahren formuliert [2]. Einkristalluntersuchungen an Donor-GIC's [3] und Akzeptor-GIC's [4] zeigten später, daß kommensurable Strukturen von Graphit und Intercalatschicht nicht notwendigerweise hexagonal sind und daß Akzeptor-GIC's nur schwierig strukturell charakterisiert werden können.

Die Synthese von Akzeptor-Verbindungen wurde vorangetrieben [5] und die Notwendigkeit der Oxidation des Graphits durch zum Beispiel Chlorgas [6] gefunden. Erste Bindungsmodelle gingen von ionisierten Intercalaten und entsprechend geladenen Graphiteinheiten aus [7,8,9]. Mechanistische Untersuchungen führten zu den noch heute gültigen Vorstellungen:

- a) nur wenige Intercalations-Reaktionen sind diffusionskontrolliert [10],
- b) die weitaus meisten Reaktionen werden in ihrer Geschwindigkeit bestimmt durch die Bildung eines Kristallkeimes des Intercalates am Rand der Graphitflocke [11,12],
- c) alle GIC's zeigen eine ausgeprägte Domänenstruktur, die das gleichzeitige Vorliegen verschiedener nominaler Stufen und ihre gegenseitige Umwandlung ermöglicht [13,14].

Bereits frühzeitig wurden die GIC's als Metalle erkannt und ihre Transporteigenschaften untersucht [15]. Bis etwa 1964 hatten sich bereits so viele Detail-Kenntnisse angesammelt, daß eine sehr sorgfältig bearbeitete, ausführliche Übersicht erscheinen konnte [16]; die Autoren

dieser Arbeit untersuchten bereits damals sehr gründlich Synthesen, Strukturen und Reaktionen der Alkalimetall-Donor-GIC's [17,18].

1976 wurde das Interesse an Graphitverbindungen dann explosionsartig gesteigert ("Vogel-Effekt"), als von den hervorragenden elektrischen Leitfähigkeiten von Hauptgruppen-element-Fluorid-GIC's berichtet wurde [19]. Die seit damals bis etwa 1981 dauernd angeschwollene Flut an - vor allem physikalischen - Kenntnissen ist in einigen Übersichten zusammengestellt (siehe Tabelle 1). Nachdem sich gezeigt hat, daß die GIC's als elektrische Leiter im großen Stil wohl nicht so leicht eingesetzt werden können, und andere technologische Anwendungen (vor allem als Elektroden in Batterien) bereits heute möglich sind [20,21], beginnt die allgemeine Forschungsaktivität langsam wieder nachzulassen, zumal da die physikalischen Eigenschaften der leicht zugänglichen GIC's nun sehr ausgiebig studiert sind.

Bedingt durch die tragende Rolle der Physiker bei der Erforschung der GIC's in den letzten acht Jahren, sind die Kenntnisse über Donor-GIC's, die chemisch eindeutig definierbar sind, wesentlich exakter als bei den meisten Akzeptor-Verbindungen deren genaue chemische Konstitution bis heute noch umstritten ist [22].

Ebenfalls sind die Reaktionen der GIC's bis heute noch weitgehend unerforscht.

Ausgehend von dieser Beurteilung schien es sinnvoll, die Graphitverbindungen einmal nicht nach makroskopischen Festkörper-Theorien zu behandeln, sondern eine molekulare

Tabelle 1 Auswahl von zusammenfassenden Darstellungen über GIC's

Zitat	wesentlicher Inhalt
Proc.Internat.Conf.Graphite Intercalation La Napoule 1977; in: Mat.Sci.Eng., <u>31</u> , 1 ff. (1977)	"Schwarze Bibel", Überblick über den Stand des Wissens bis ein Jahr nach dem "Vogel-Effekt"
Proc.Internat.Conf.Physics of Intercalation Compounds, Trieste 1981 in: Springer Series in Solid State Sciences Vol. <u>38</u> , 1981	Zusammenfassung der physikalischen Eigenschaften der GIC auf einer allgemeinen Basis, magnetische Resonanz, Gitterdynamik
M.S.Dresselhaus und G.Dresselhaus in: Adv.in Physics, <u>30</u> , 139 (1981)	Sehr ausführliche Darstellung der physikalischen Eigenschaften mit allen wesentlichen Daten und Zitaten
A.Hérolid in: Intercalated Materials (Ed. F.Levy), Holland 1979, Vol. <u>6</u> , p.323	Heutiger Stand der Kenntnis über Strukturen der GIC's
L.B.Ebert; A.Rev.Mater.Sci., <u>6</u> , 181 (1976)	Synthesen und Chemie der Intercalation in Graphit
P.Pflüger und H.J.Güntherodt in: Festkörperprobleme, Vol. <u>21</u> , p.271 (1981)	Stand des Wissens über elektronische Eigenschaften, Photoemission

chemische Betrachtung zu versuchen. Dabei wurde jedoch der Einfluß, den die Festkörper-Effekte auf die gewählten Untersuchungsmethoden ausüben so weit wie möglich berücksichtigt.

Solch eine Betrachtung, deren Modell oben skizziert ist, sollte in der Lage sein, ein mikroskopisches Bild der chemischen Verhältnisse (Konstitution, Bindung, Reaktivität) in einer Graphitverbindung zu geben, zumal dieses Vorgehen an sich von den nicht-idealen Verhältnissen der GIC's nicht beeinflußt wird.

Für die angestrebte Untersuchung der chemischen Aspekte der Intercalation sind prinzipiell zwei Wege denkbar:

a) Synthese und chemisch-analytische Charakterisierung möglichst vieler verschiedener GIC's unter möglichst definierten Bedingungen und Untersuchung von Folgereaktionen wie Hydrolyse, Co-Intercalation, katalytische Aktivität. Dieser "praktische" Weg hat den Vorteil einer überschaubaren Methodik und der Gewinnung direkter, handgreiflicher - vielleicht sogar praktisch anwendbarer - Ergebnisse. Rein spekulativ bleibt dabei jedoch die Interpretation in Richtung einer allgemein modellhaften Vorstellung von solchen Ergebnissen, die die Bindungsverhältnisse der Proben nicht direkt erfassen;

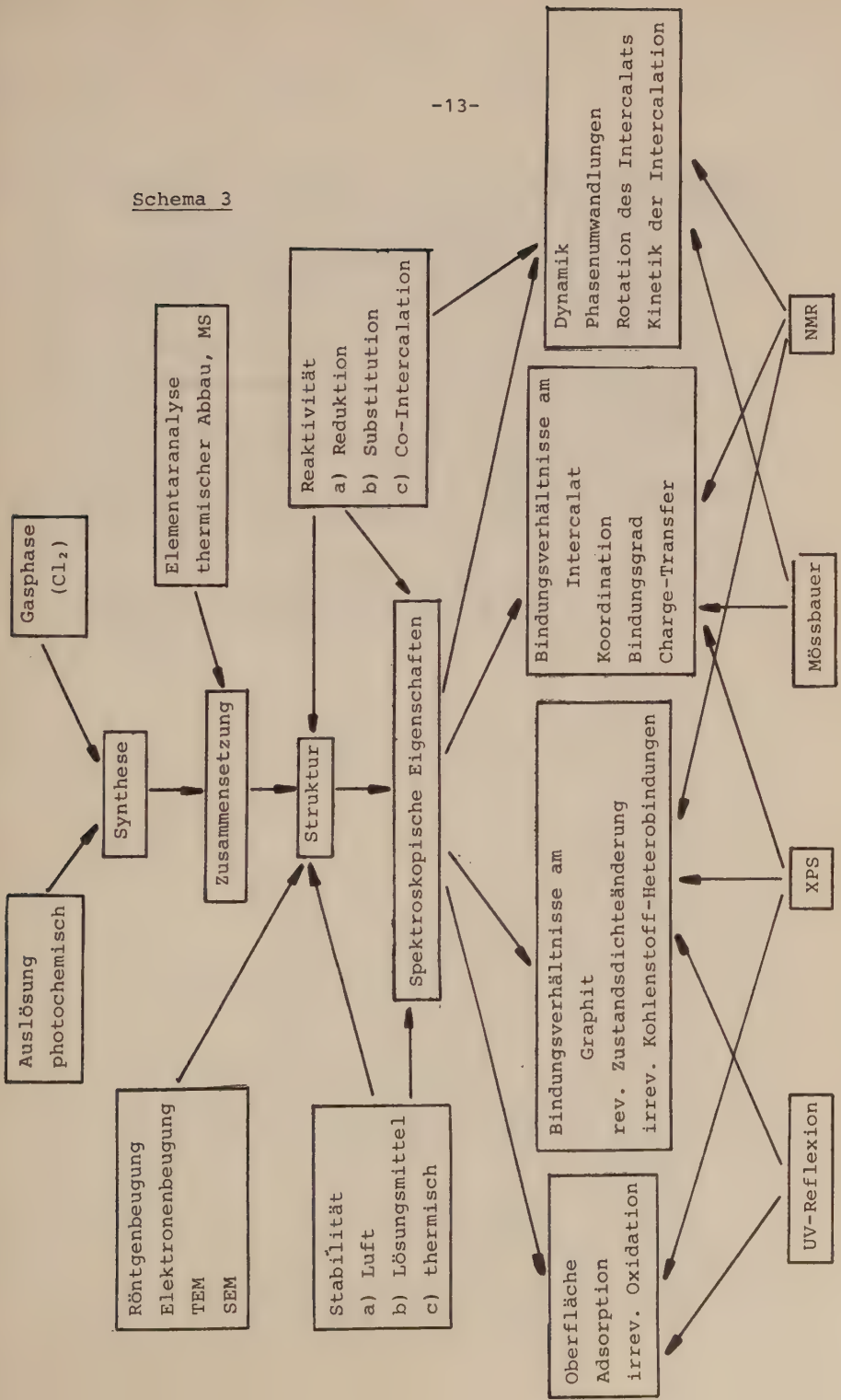
b) Synthese möglichst wohldefinierter und einfacher GIC's mit anschließender spektroskopischer Analyse; gewonnene Ergebnisse können durch gezielte Synthese oder Testreaktionen in die Praxis zurückübertragen werden. Dieser

"theoretische" Weg wurde in der vorliegenden Arbeit verfolgt.

Er liefert spezifische, die Bindungsverhältnisse direkt erfassende Ergebnisse, die die Formulierung von Modellvorstellungen wesentlich erleichtern. Dafür sind die Methoden komplizierter, die Ergebnisse schwieriger zu sichern, da sehr viel Interpretation und große Exaktheit erforderlich sind, und die praktische Relevanz ist gering. Die hier gewählten Methoden, ihre Zusammenhänge und Fragestellungen sind in Schema 3 zusammengefasst. Zuerst sollte das Verfahren an den wohldefinierten Donor-Graphiten C_6K und $C_{24}K$ erprobt werden, dann auf $FeCl_3$ -Acceptor-GIC's erweitert werden und durch Synthese neuartiger spektroskopischer Modellverbindungen (Sn-organische Moleküle und Eisencarbonyle in Graphit) sollten die gewonnenen Ergebnisse bestätigt werden.

Obwohl alle - dem oben angegebenen Schema folgenden - Methoden eingesetzt wurden, fehlen im folgenden Teil einige Ergebnisse, da sie noch weiterer Klärung bedürfen, oder, wie bei den Messungen an Graphit-Kalium, weil sie inzwischen in der Literatur von anderer Seite veröffentlicht wurden.

Schema 3



Literaturverzeichnis

- [1] P. Schafheutl; J.Prakt.Chem., 21, 155 (1840)
- [2] W.Rüdorff und U.Hofmann; Z.Anorg.Allg.Chem., 238, 1 (1938)
A.Schleede und M.Wellmann; Z.Phys.Chem.B, 18, 1 (1932)
- [3] W.Rüdorff und E.Schulze; Z.Anorg.Allg.Chem., 277, 156 (1954)
D.E.Nixon, G.S.Parry und A.R.Ubbelohde; Proc.Royal Soc.London, 291A, 324 (1966)
G.M.Wolton; Atomic Energy Commission; (NAA-SR-4545) NSA 14, no.12530 (1960)
- [4] J.M.Cowley und J.A.Ibers; Acta Cryst., 9, 421 (1956)
S.Flandrois, J.M.Masson, J.C.Rouillon, J.Gaultier und C.Hauw; Synth.Met., 3, 1 (1981)
- [5] R.C.Croft; Aust.J.Chem., 8, 194 (1955)
- [6] J.G.Hooley; Carbon 11, 225 (1973)
W.Rüdorff und R.Zeller; Z.Anorg.Allg.Chem., 279, 182 (1955)
- [7] M.L.Dzurus und G.R.Hennig; J.Am.Chem.Soc., 79, 1051 (1957)
- [8] G.R.Hennig; J.Chem.Phys., 19, 922 (1951)
- [9] A.R.Ubbelohde; Carbon, 14, 1 (1976)
- [10] K.K.Baraham, J.C.Wu, J.S.Culik, S.H.Anderson und D.D.L.Chung; Synth.Met., 2, 57 (1980)
- [11] M.B.Dowell und D.S.Baddorek; Carbon, 16, 241 (1978)
- [12] W.Metz und L.Siemsglüss; Carbon, 16, 225 (1978)
- [13] N.Daumas und A.Hérolde; Bull.Soc.Chim.France, 5, 1598 (1971)
- [14] J.M.Thomas, G.R.Millward, R.Schlögl and H.P.Boehm; Mat.Res.Bull., 15, 671 (1980)
- [15] A.R.Ubbelohde und F.A.Lewis in: Graphite and its Crystal Compounds; Oxford 1960, p.128 f.

- [16] A.Hérolde, N.Platzer und R.Setton in: Les Carbones,
(Ed. A.Pacault), Masson Paris 1965, Vol.II, p.462 f.
- [17] A.Hérolde; Bull.Soc.Chim.France, 999 (1955)
- [18] R.Setton; Bull.Soc.Chim.France, 1400 (1958)
- [19] F.L.Vogel; Bull.Am.Phys.Soc., 21, 262 (1976)
- [20] M.S.Whittingham und L.B.Ebert in: Physics and
Chemistry of Materials with Layered Structures,
(Ed. F.Levy), Reidel Holland 1979, Vol.6, p.533
- [21] J.O.Besenhard, E.Theodoridou, H.Möhwald und J.J.Nickl;
Synth.Met., 4, 211 (1982)
- [22] H.P.Boehm; Preprints Carbon '80, 3rd Internat. Carbon
Conference, Baden-Baden 1980, p.73 f.
R.Pentenrieder und H.P.Boehm; Rev.Chim.Min.,
im Druck

Kapitel 1

Vergleichende XPS Untersuchung von natürlichen und synthetischen Graphiten

Zusammenfassung

An einer Reihe von natürlichen und synthetischen Graphiten wurden die Röntgenphotoelektronenspektren (XPS) im Bereich des Valenzbands und der inneren Schalen untersucht. Die Valenzbandspektren bestätigten die bereits bekannten Ergebnisse, es konnte jedoch ein wesentlicher Einfluß von Oberflächenkontaminationen nachgewiesen werden.

Für die C 1s Bindungsenergie (B.E.) wurde eine lineare Korrelation der chemischen Verschiebung mit der $c_{O/2}$ Gitterkonstante gefunden. Die C 1s Linie weist auf der Seite zu höherer Bindungsenergie einige Satelliten auf, die sowohl durch charakteristische Energieverluste, als auch durch Oberflächenverbindungen verursacht werden. Durch Vergleich der gefundenen chemischen Verschiebungen mit Daten für einfache Modellverbindungen wurden Oberflächenoxide mit alkoholischen oder etherischen Gruppen, sowie mit Carbonyl- und Carboxylgruppen und Oberflächenchloride in aliphatischen und aromatischen Gruppen identifiziert. Diese Zuordnungen wurden durch thermische Zersetzung bestätigt, indem die Proben innerhalb des Photoelektronenspektrometers ausgeheizt wurden. Die Auswirkung dieser Ergebnisse auf die Interpretation der XPS-Daten von Graphiteinlagerungsverbindungen (GICs) wird kurz diskutiert.

Einleitung

Graphit wurde bereits häufiger photoelektronen-spektroskopisch untersucht, wobei das Hauptinteresse den Valenzbandspektren galt. Zum ersten Mal wurde das gesamte Valenzband von [1] mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht; in dieser Arbeit findet sich auch eine Zusammenfassung der älteren Ergebnisse der Röntgen-emissionsspektroskopie. Wesentlich genauer und unter verbesserten Messbedingungen wurde später eine vergleichende Untersuchung an verschiedenen Kohlenstoffen durchgeführt [2]. In dieser Arbeit wurde die C 1s B.E. für Graphit auf 284.68 ± 0.2 eV festgelegt, ein Wert, der gut mit einer theoretischen Voraussage von 284.4 ± 0.3 eV [3] und einer neueren experimentellen Bestimmung von 284.45 ± 0.05 eV [4] übereinstimmt. Weiterhin wurde das Valenzbandspektrum mit Röntgenemission neu untersucht [5] und mehrfach theoretisch behandelt (Literatur zitiert in [2]). Die besondere Linienform der C 1s Emission wurde kürzlich ebenfalls untersucht [6]. Einige Annahmen, die allgemein zur Interpretation des π -Anteils im Valenzbandspektrum stillschweigend gemacht werden, erscheinen nach einer jüngsten Untersuchung jedoch sehr zweifelhaft; dort wurde erstmals die Zustandsdichteverteilung oberhalb und unterhalb des Fermi-niveaus mit XPS und Bremsstrahlungs-Isochromat-Spektroskopie (BIS) gemessen [7].

Leider ist nur wenig über Kontaminationseffekte wie z.B. Oberflächenoxide in diesen Spektren bekannt. Nachdem bereits in [1] ein Kontaminationseinfluß auf das Valenz-

bandspektrum von Graphit festgestellt worden war, wurden in späteren Arbeiten allgemein frisch gespaltene Einkristall-Oberflächen zur Untersuchung verwendet. Diese Ergebnisse werden daher nicht kritiklos auf polykristallines künstliches oder natürliches Material übertragbar sein.

Weiterhin wird allgemein angenommen [1,2], daß keinerlei Abhängigkeit der spektroskopischen Daten von der Natur und Vorgeschichte der Graphitprobe existiert. Begründet wurde dies mit dem zweidimensionalen Charakter von Graphit und der Unempfindlichkeit von XPS für Fernordnung [8].

In neuerer Zeit wurde XPS als wesentliches Hilfsmittel bei der Untersuchung von Graphiteinlagerungsverbindungen (graphite intercalation compounds = GICs) eingesetzt [4,9,10]. Dabei wird im allgemeinen das Photoelektronenspektrum (PES) einer intercalierten Graphitprobe mit dem Spektrum von hochorientiertem Pyrographit (HOPG) verglichen. Am Anfang eigener solcher Untersuchungen an GICs steht daher die Frage, ob dieses Vorgehen zulässig ist, und insbesondere die Frage, inwieweit das "typische Graphit-PES" durch Kontaminationseffekte wie dem Auftreten von kovalenten Bindungen von Heteroatomen an Kohlenstoff verändert wird.

Experimentelles

Die verwendeten Proben werden in Tabelle 1 beschrieben:

Tabelle 1 Bezeichnung und Charakterisierung der verwendeten Proben

Proben Nr.	Type	Bezeichnung	Teilchen- größe [mm]	$c_0/2$ [pm]	Spez. Ober- fläche [m ² g ⁻¹]	Dichte [gcm ⁻³]
1	gut kristalline Natur- graphite	Madagascar +	1 - 3	335.46	0.5	2.253
2		Kropfmühl S40 purity	0.2 - 2	335.41	0.7	2.253
3		Kropfmühl S40 Cl ₂	0.2 - 1	335.55	0.7	n.d.
4		Kropfmühl AF purity	0.01-0.001	335.46	8.6	2.256
5	gestörte Natur- graphite	Kaiserberg	0.01	336.00	9.5	2.184
6		Trieben	0.005	336.05	9.2	2.197
7		Zettlitz	0.05	336.20	4.3	2.275
8	Kunst- graphite	Pyrolytic, orientated	15 x 8	335.20	-	n.d.
9		Lonza KS 75	0.07	335.20	9	2.248
10		Lonza KS 75 KM	0.07	336.20	9	n.d.
11		(Pyro-carbon)	0.6	346.60	1	n.d.
12		graphitized pyro-carbon (2800°C)	0.2	335.82	0.5	n.d.
13	graphitierte Kokse (2800°C)	normal petrol coke	0.2	336.71	1.0	2.195
14		petrol needle coke	0.2	336.60	0.8	2.252
15		coal tar pitch coke	0.2	336.70	1	2.084
16		secondary pitch coke	0.2	337.30	0.7	2.202

dort sind Kurzbezeichnung, Herkunft und wesentliche Kenngrößen aufgeführt. Die meisten dieser Proben sind in [30] ausführlich beschrieben.

"Gestörte" Naturgraphite werden von wohlgeordneten Proben durch die Linienprofile der niedrig-indizierten hkl Reflexe unterschieden: gut geordnete Graphite weisen scharfe (100), (101), (110) und (112) Interferenzen auf (Abb.1), diese Linien werden jedoch durch Gitterdefekte stark verbreitert und erlauben daher eine qualitative Beurteilung der Kristallinität einer Graphitprobe [30].

Bei den synthetischen Graphiten fällt Probe 10 durch die ungewöhnlich starke Fehlordnung, die durch lang dauerndes Mahlen entstand, auf. Obwohl die graphitisierten Kokse ebenfalls zu den synthetischen Graphiten zählen, sind sie eigens aufgeführt, da sie alle unter identischen Bedingungen bei 2800°C graphitisiert wurden.

Probe 11 zählt nicht zu den Graphiten, es handelt sich um aus Propan hergestellten Pyrokohlenstoff (22 Torr, 850-870°C auf Quarz), der Vergleich der PE Spektren dieser Probe mit denen der daraus gewonnenen graphitisierten Probe 12 verdeutlicht den Einfluß des Graphitisierungsprozesses auf XPS Daten.

Die thermischen Zersetzungsexperimente wurden in einer kombinierten Quarz - Stahl Hochvakuumapparatur (Basisdruck $2 \cdot 10^{-5}$ Pa) mit angeflanschem Quadrupol-Massenfilter ausgeführt (Vacuum Generators QM 7B). 0.7 - 1.4 mg Substanz wurden jeweils auf $5 \cdot 10^{-5}$ Pa bei RT entgast, während der Aufheizphase wurden minimal 10^{-4} Pa

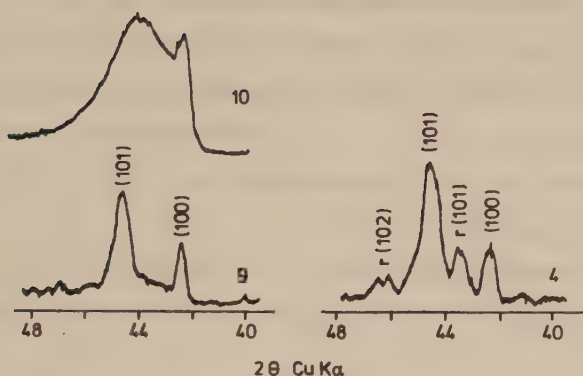


Abb.1 Typische Röntgenprofile; (4) AF purity, ein gut geordneter Naturgraphit mit ca. 30% rhomboedrischer (r) Modifikation; (9) Lonza KS 75, ein gut geordneter synthetischer Graphit; (10) Lonza KS 75 KM, ein stark fehlgeordneter Graphit. An solchen Proben ist die gestreute Gesamtintensität besonders gering.

erreicht. Der Totaldruck am Massenfilter wurde durch ein Leak-Ventil auf $5 \cdot 10^{-5}$ Pa begrenzt. Typische Diffusionszeiten zwischen der heißen Probe und dem Analysator waren 2 - 3 min. Die Heizrate wurde manuell auf 4 - 6°C/min konstant gehalten. Die Durchlaufzeit für ein Spektrum von 1 - 60 amu war typischerweise 100 s.

Für die XPS Experimente wurde ein Gerät AEI ES 100 (Strahlung Al K_α, Anodenverlustleistung 80 W) mit folgenden Erweiterungen benutzt: a) durch ein "glove-bag"-System am Einlassventil konnten Proben unter Argon eingeschleust werden; b) die Probenkontamination durch Kohlenwasserstoffe wurde durch ein spezielles Adsorptionssystem, das direkt

neben der Probe angebracht war und auf 78 K abgekühlt betrieben wurde, auf etwa 1% des üblichen Wertes herabgedrückt. Das Adsorptionssystem bestand aus einer Mischung von selbst hergestellten pulverfeinen Zeolithen (3 Å und 10 Å) und Na_2O_2 auf einem Edelstahlträger; c) durch ein selbstgebautes neues Referenzspannungssystem für die Analysatorspannungen wurde die Stabilität und Reproduzierbarkeit der Energiekalibrierung wesentlich verbessert.

Als Bezugswerte für Nullpunkt und Linearität der Energieskala wurde der empfohlene Datensatz aus [11] verwendet.

Die Messbedingungen waren: Totaldruck mindestens $5 \cdot 10^{-5}$ Pa, Zählraten für C 1s zwischen 300 cps und 2000 cps, für Valenzbandspektren einige 10 cps; mit einem Vielkanalanalysator wurden jeweils 30 Valenzbandspektren akkumuliert. Ein Satz von C 1s Spektren wurde vermessen, indem mit der Hand im Abstand von jeweils 0,05 eV für jeweils 5 min die Intensität gemessen wurde.

Die Probenvorbereitung erwies sich als kritisch; am besten bewährte sich eine Befestigung mit Leitsilber auf Silberprobenträger, wobei die montierten Proben in einem kohlenwasserstofffreien Hochvakuum von etwa 10^{-3} Pa bei 100°C getrocknet wurden. Die vollständige Bedeckung des Probenträgers mit Graphit wurde durch das Fehlen der intensiven Ag 3d Doppellinie jeweils nachgewiesen. Die so erhaltenen C 1s Spektren wurden exakt reproduziert, wenn die Graphitprobe auf Indiumdraht gepresst worden war. Als unbrauchbar erwies sich die übliche Probenbefestigung mit

doppelseitig klebendem Tesa-Film; selbst bei Graphit traten massive Aufladungseffekte auf. Der Einfluß einer inhomogenen Ladungsverteilung auf die Linienbreite [12] wurde bei dieser Präparationsart durch eine deutliche Linienverbreiterung mit abnehmender Teilchengröße eindrucksvoll nachgewiesen.

Ergebnisse

Valenzbandspektren

Abb.2 zeigt die Valenzbandspektren der Basisflächen von Pyrographit (Probe 8) mit und ohne Kontamination durch Kohlenwasserstoffe. Die Oberflächenverunreinigung führt zu einem Verlust von Struktur im π -Bereich der p -Bänder (0 bis etwa 10 eV) und zu neuen Strukturen im Untergrundbereich oberhalb von 20 eV. Das gesamte Spektrum besteht neben dem wenig strukturierten π -Anteil noch aus zwei deutlich hervortretenden Bereichen von 20 - 16 eV und von 16 - 10 eV, die beide σ -Bändern zuzuordnen sind. Die beiden Stufen bei etwa 8 eV und 4 eV werden den p - σ und den p - π Bindungen zugeschrieben [2]. Die Breite des Valenzbands scheint etwa 22 eV zu sein, ein Wert, der ähnlich dem in [2] angegebenen ist und gut mit einer theoretischen Vorhersage von 19.3 eV [13] übereinstimmt. Er ist jedoch deutlich kleiner als die Schätzungen in [1] und [4] mit 32 eV bzw. 27 eV, die alle auf der recht groben Näherung der linearen

Extrapolation des Abfalls des unkorrigierten Spektrums bei hohen Bindungsenergien auf die theoretische Basislinie beruhen.

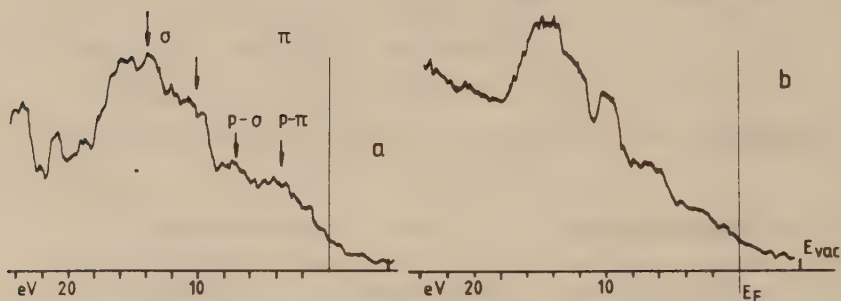


Abb.2 Valenzbandspektren der Basisfläche von HOPG a) "saubere" Oberfläche, b) durch Kohlenwasserstoffe kontaminierte Oberfläche. Deutlich ist die stark unterschiedliche Empfindlichkeit für σ und π Zustände zu sehen.

Graphit sollte als Halbmetall einen scharfen Abfall der Zustandsdichteverteilung am Fermi-niveau aufweisen. Dieser Abfall, bei Metallen gut sichtbar, ist bei Graphit jedoch äußerst schwach ausgeprägt, da die instrumentelle Auflösung zu gering ist, und vor allem da die relative Empfindlichkeit von XPS für π -Zustände sehr gering ist [14]. Durch Addition von 10 Spektren, die für Probe 8 nach der Schritt-für-Schritt-Methode gewonnen wurden, wurde der Anstieg der Zustandsdichte wie in Abb.3 sichtbar. Die Austrittsarbeit errechnet sich für diese Probe zu 4.6 eV und stimmt damit gut mit einem früher bestimmten Wert von 4.4 eV [4] überein.

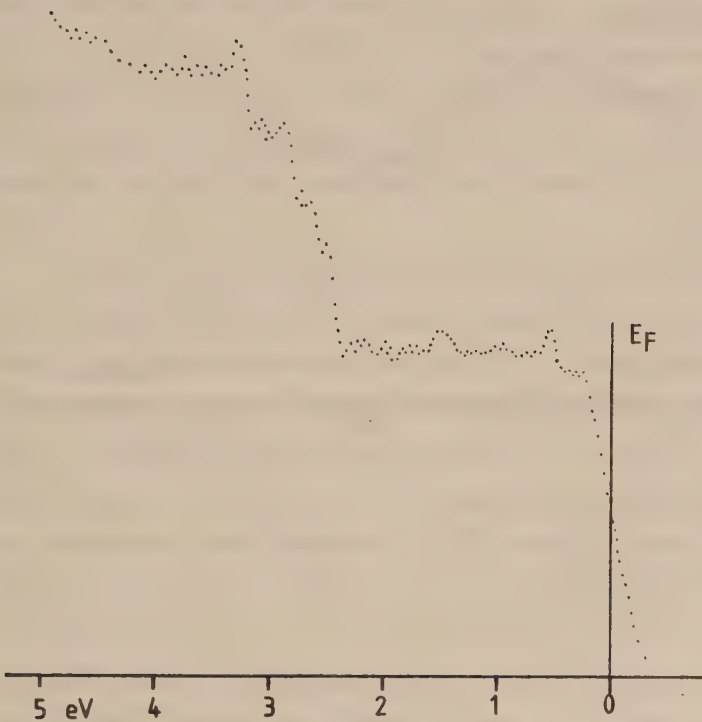


Abb.3 Lokalisierung von E_F für Probe 8 (HOPG)

Das Valenzbandspektrum einer Prismenfläche von Pyrographit (Probe 8, mit der Rasierklinge unter Argon geschnitten) ist in Abb.4a dargestellt. Die stark verbreiterte und verschmierte Struktur, sowie das Signal bei etwa 7 eV B.E. weisen auf die massive Oxidation dieser Oberfläche hin, was durch das Auftreten eines neuen Peaks im C 1s Spektrum bei höherer B.E. unterstützt wird (siehe Abb.4b). Die Linienverbreiterung folgt aus einer Überlagerung des Graphit-

spektrums mit den Linien des O 2p Niveaus (8 eV) und O 2s Niveaus (24 eV).

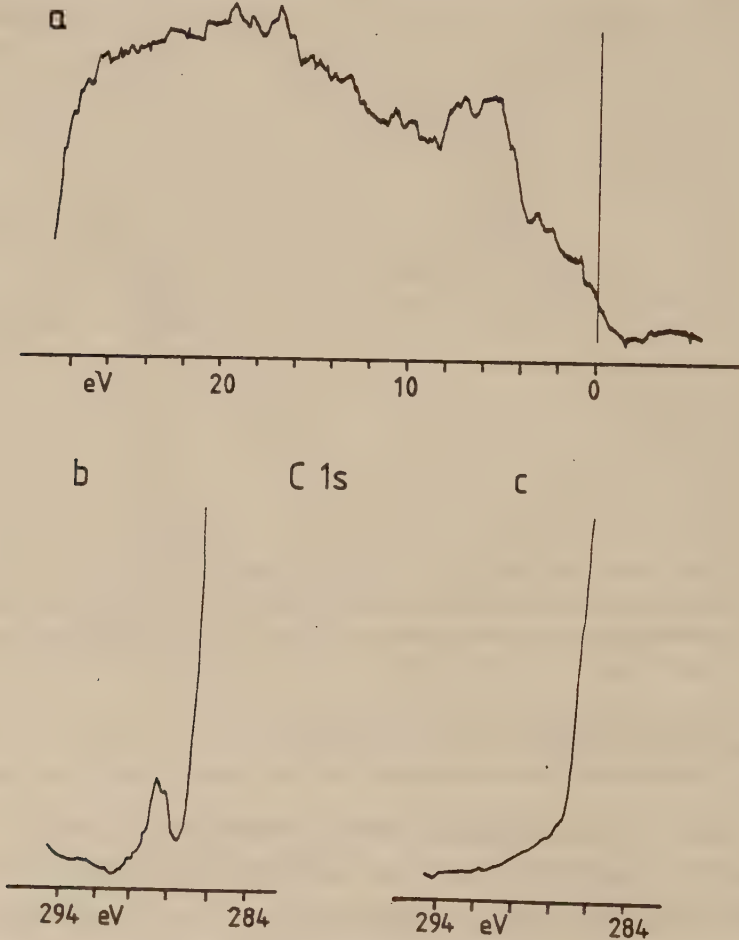


Abb. 4 a) Valenzbandspektrum einer Prismenfläche von Probe 8; b) das zugehörige C 1s Spektrum beweist mit dem zusätzlichen Peak die Anwesenheit von Oberflächen-Oxiden, die auf der Basisfläche fehlen (c). Bemerkenswert ist das Fehlen einer Struktur um 6 eV oberhalb des Hauptsignals (Plasmonenpeak).

Von den anderen Proben wurden Valenzbandspektren erhalten, die alle ähnlich dem der Probe 2 in Abb.5a sind. Sie sind auffällig intensitätsschwach und nahezu unstrukturiert. Die Bandbreite geht zurück bis auf etwa 18 eV; offenbar tragen hier hauptsächlich σ -Zustände aus C-C und C-H Bindungen zum Spektrum bei. Die Lage des Fermi-niveaus wurde auf 4.6 eV fixiert.

Oxidisierte Graphitoberflächen, die beispielsweise durch Reinigungsprozesse gebildet werden, führen zu deutlich veränderten Valenzbandspektren; das der oberflächenchlorierten Probe 3 ist in Abb.5b dargestellt. Die Chlorierung ist durch das Cl 2p Spektrum und die Satelliten im C 1s Spektrum (beide Abb.6a) nachweisbar. Die komplexen Peakformen und die chemischen Verschiebungen im C 1s Spektrum werden durch C-Cl₁, C-Cl₂ und C-Cl₃ Gruppen erklärt. Der Vergleich der C 1s shifts von 1.9 eV, 3.1 eV, 5.5 eV und 7.5 eV mit denen einfacher Modellverbindungen (siehe Tab.4) beweist die gleichzeitige Anwesenheit dieser Gruppen in aliphatischer und aromatischer Konstitution.

Die Veränderungen des Valenzbandspektrums gehen auf einen Verlust von π -Zuständen (an der Grenze zwischen π - und σ -Bereich bei etwa 6 eV) und eine Zunahme von σ -Zuständen durch C-Cl_x-Bindungen zurück.

Das Valenzbandspektrum von graphitisiertem Pyrokohlenstoff (12) ist dem von Pyrographit (8) sehr ähnlich (Abb.6b), was den hauptsächlich 2-dimensionalen Charakter der Bandstruktur von Graphit bestätigt; allerdings sind XPS-Valenzbanddaten nur wenig empfindlich auf Fernordnungseffekte, und

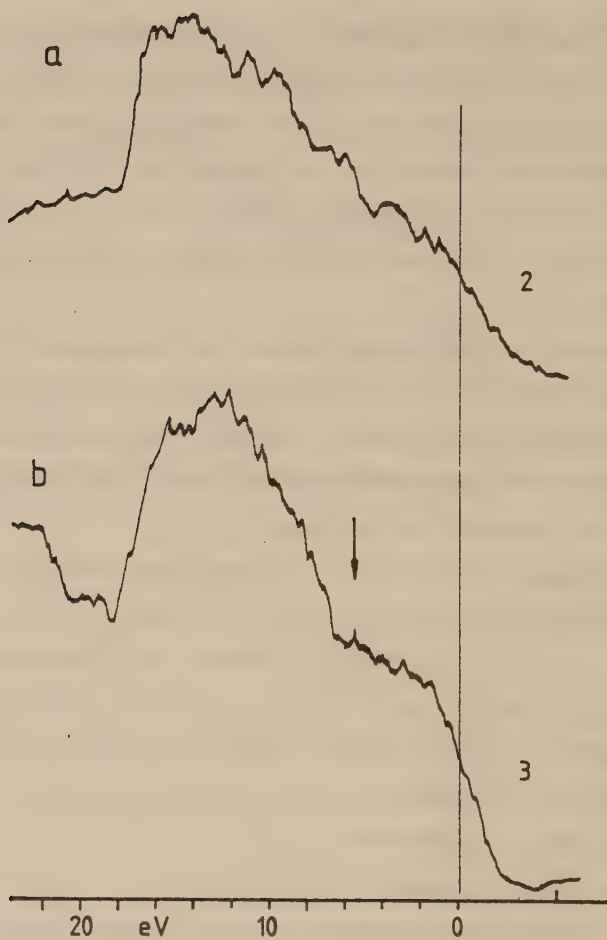


Abb. 5 Valenzbandspektren von a) Probe S40 (2) typisch für alle "sauberen" Graphite und b) Probe S40 Cl₂ (3). Die unterschiedliche Gestalt der Spektren kommt durch einen Verlust von p-Zuständen hoher Energie (Pfeil) zustande.

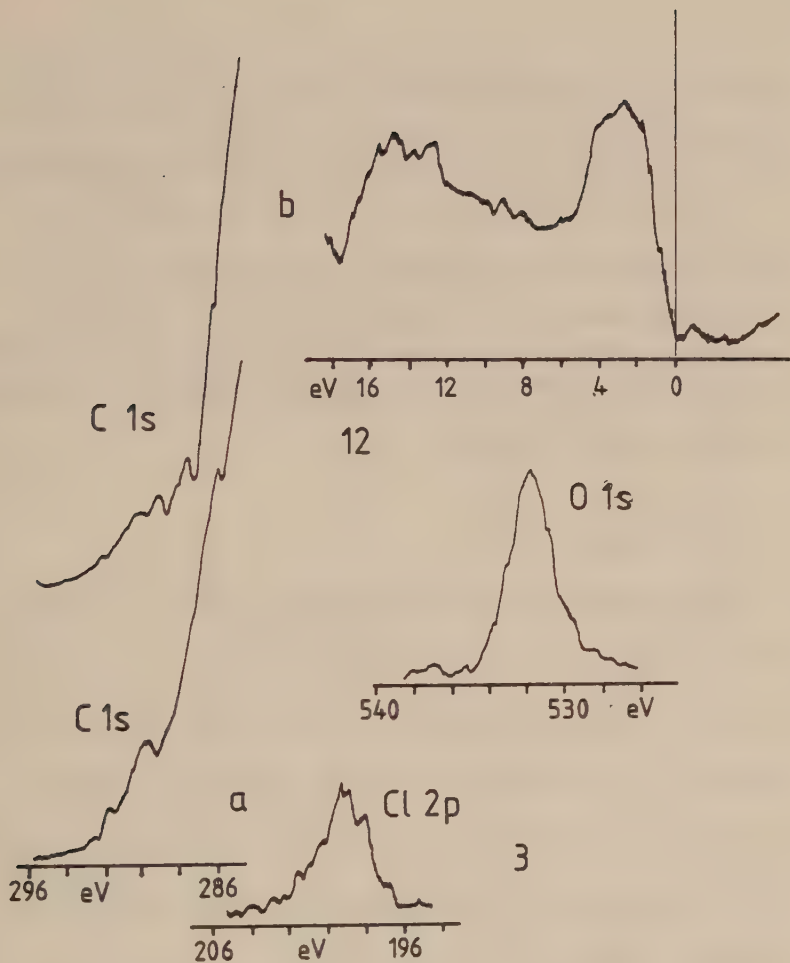


Abb. 6 a) Probe S40 Cl₂ (3): Cl 2p und C 1s Spektren beweisen die Anwesenheit von aliphatischen und aromatischen C-Cl_x-Gruppen.
b) Valenzband, sowie C 1s und O 1s core level Spektren von graphitiertem Pyrokohlenstoff (12).

bei Graphit dürfte diese Empfindlichkeit durch die geringe Übergangswahrscheinlichkeit für π -Zustände weiter vermindert sein: die Valenzbandspektren sind also strukturunempfindlich.

Das C 1s Spektrum von Probe 12 ist gut strukturiert, worauf weiter unten ausführlich eingegangen wird. Es konnte auch ein deutlicher O 1s Peak mit einer B.E. von 532 eV beobachtet werden; das gleiche Spektrum wurde bereits früher für chemisorbierten Sauerstoff auf einer ionengeätzten Basisfläche von Graphit gemessen [17].

C 1s Bindungsenergien

Die gemessenen C 1s Bindungsenergien und die zugehörigen Linienbreiten sind in Tab.2 aufgeführt. Ganz offensichtlich ist die B.E. nicht konstant für verschiedene Graphitsorten. Die absolut niedrigste B.E. wurde für Pyrographit 8 gemessen, der Mittelwert aller B.E. stimmt bemerkenswert gut mit den Literaturwerten für "Graphit" überein, und die Streubreite der gefundenen Werte ist mit 1.5 eV in der gleichen Größenordnung wie die Differenz der B.E. von 1.1 eV zwischen Diamant und "Graphit" [2].

Um sicher zu gehen, daß diese Befunde keine Artefakte (durch Kalibrierungsprobleme z.B.) sind, wurde ein 1:1 Gemisch zweier Graphite mit stark unterschiedlicher B.E. (Proben 4 und 14) untersucht. Eine innige Vermischung beider Proben wurde durch Ultraschallbehandlung einer wässrigen Aufschlämmung beider feinteiligen Graphite erreicht. Nach Trocknung in einem kohlenwasserstofffreien Hochvakuum (10^{-4} Pa) wurde das C 1s Spektrum von Abb.7 erhalten; es weist zwei

Tabelle 2 C 1s Bindungsenergien (korrigiert)

Proben Nr.	Bindungsenergie [eV]	Linienbreite [eV]
<u>1</u>	283.9	1.08
<u>2</u>	283.8	1.16
<u>3</u>	284.1	1.24
<u>4</u>	283.8	1.10
<u>5</u>	284.3	1.28
<u>6</u>	284.3	1.10
<u>7</u>	284.4	1.40
<u>8</u>	283.7	1.76
<u>9</u>	283.8	1.34
<u>10</u>	284.4	1.08
<u>11</u>	285.8	1.60
<u>12</u>	284.2	1.64
<u>13</u>	284.3	1.16
<u>14</u>	285.2	1.10
<u>15</u>	284.7	1.16
<u>16</u>	284.8	1.16

Maxima mit genau der aus Tab.2 folgenden Trennung von 1.4 eV auf und der angegebene Mittelwert entspricht genau den Literaturwerten für "Graphit", auch die Halbwertsbreiten verhalten sich additiv.

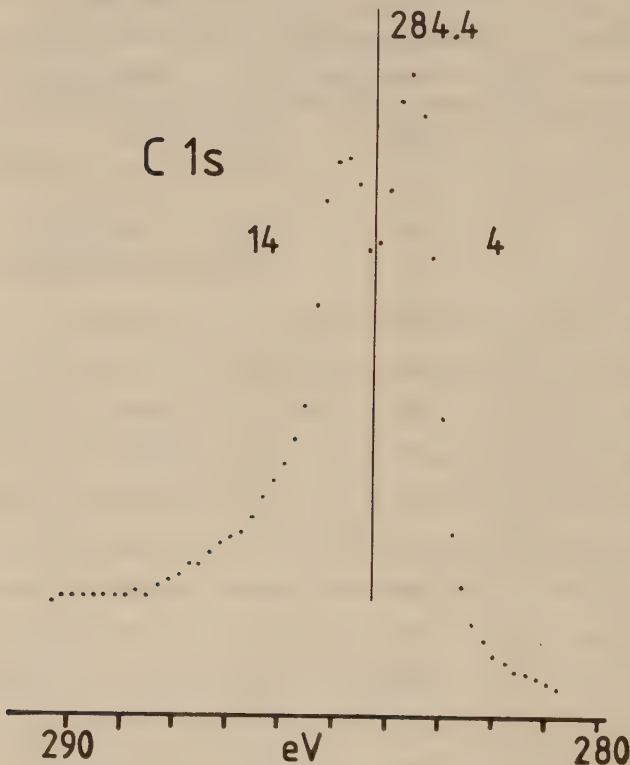


Abb.7 C 1s Spektrum eines 1:1 Gemisches der Proben 4 und 14. Die Doppelstruktur beweist die Strukturabhängigkeit des C 1s Shifts in Graphit.

Eine wesentliche Ursache für die Variation der C 1s B.E. dürfte der unterschiedliche Grad der kristallinen Ordnung der Proben sein, da sowohl Punkt- wie Gitterdefekte das

als 2-dimensional unendlich angenommene π -System einer idealen Schicht unterbrechen und dadurch die Gesamtladungsdichte an Kohlenstoffatomen verändern, was die beobachtete "chemische" Verschiebung erklärt. Der Schwerpunkt der chemischen Verschiebung sollte nur geringfügig von Oberflächeneffekten abhängig sein, da zum einen Oberflächenverbindungen zu relativ weit vom Hauptsignal entfernten Satellitenstrukturen führen (siehe unten) und zum anderen die Informationstiefe trotz des anisotropen π -Systems so hoch sein sollte (5-10 Schichten), daß die Oberflächenzustände nur unwesentlich zur Peakform beitragen.

Die Empfindlichkeit der C 1s Linie auf Fehlordnungserscheinungen wurde bereits früher [22] nachgewiesen; dort wird von einer "Dublett-Struktur" und deutlicher Verbreiterung der C 1s Linie von Graphit nach Beschuß mit Ar^+ -Ionen berichtet.

Da sich die Perfektion der Stapelordnung in c-Richtung in einer Variation des röntgenographisch bestimmbaren $c_{0/2}$ -Wertes ausdrückt, wurde ein Zusammenhang dieser Kenngröße mit den C 1s B.E. erwartet.

Die Abb.8 zeigt eine vernünftige Korrelation beider Größen ($r = 0.88$), vor allem unter Berücksichtigung der hohen relativen Fehler im Vergleich zu den absoluten Änderungen. In der Abb.8 lassen sich drei Gruppen von Proben unterscheiden: a) die Proben 1,2,4,9 sind gut geordnete natürliche und synthetische Graphite und weisen daher die niedrigsten B.B. auf, b) die Proben 5,6,7,12 sind gestörte Naturgraphite und weisen daher höhere B.E. und $c_{0/2}$ -Werte

auf, c) die Proben 13, 14, 15, 16 schließlich sind graphitierte Kokse und Pyrokohlenstoff und weisen daher die geringste Perfektion und damit die höchsten B.E. auf. Die in dieser

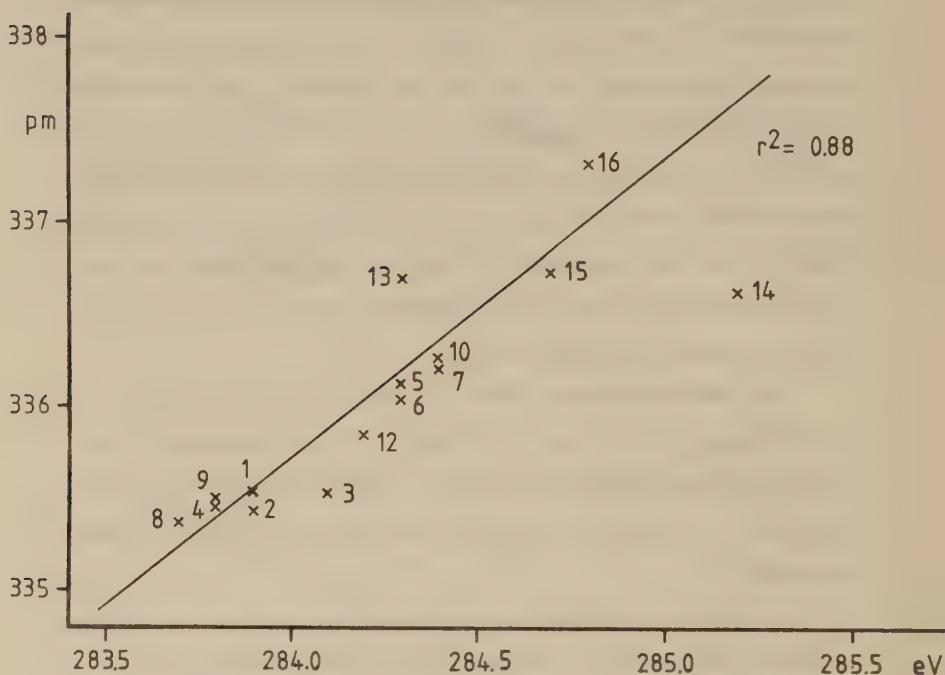


Abb. 8 Zusammenhang der C 1s B.E. mit den $c_{o/2}$ -Werten der untersuchten Proben. Die Gerade wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate unter Einbeziehung aller Datenpaare berechnet.

Gruppe große Streuung dürfte vor allem auf die durch diffuse Linien verursachte größere Unsicherheit bei der Bestimmung von $c_{o/2}$ zurückzuführen sein.

Der massive Effekt des Graphitierungsprozesses auf das c 1s Spektrum ist in Abb. 9 zu sehen; während durch die Graphitierung der $c_{o/2}$ -Wert von 346.6 pm auf 335.8 pm zurückgeht, nimmt die B.E. um 0.6 eV ab.

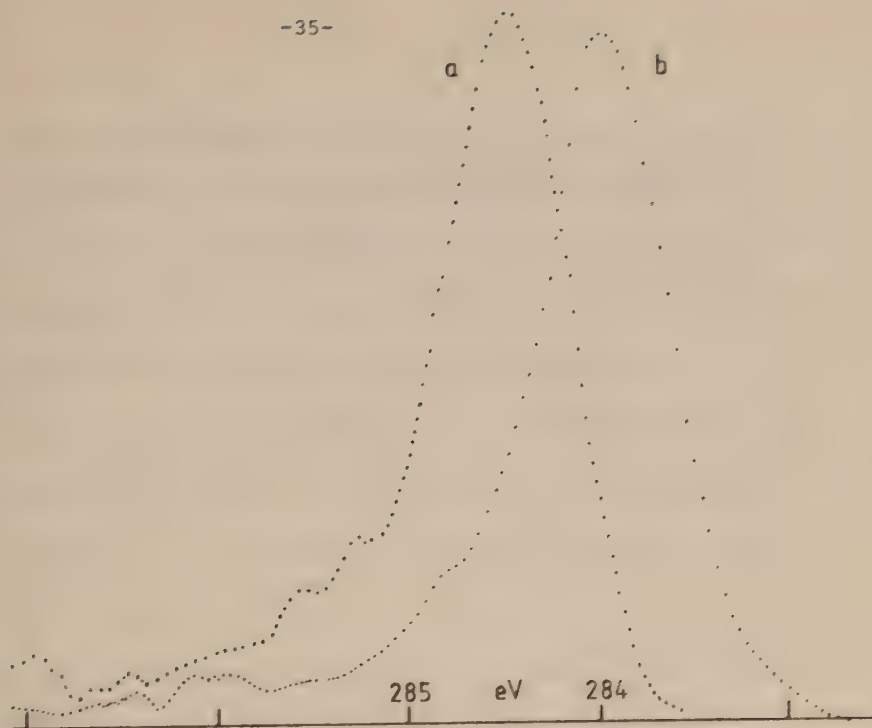


Abb.9 C 1s Spektren für Pyrokohlenstoff, a) unbehandelt (11); b) nach Graphitierung bei 2800°C (12).

Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß diese Korrelation prinzipiell nicht auf schlechter geordnete schwarze Kohlenstoffe anwendbar ist, da der $c_{o/2}$ -Wert für solche Materialien eine zunehmend ungenaue Beschreibung für diejenigen Bereiche der Probe darstellt, die durch XPS erfasst werden.

Die Linienbreiten variieren zwischen 1.08 eV und 1.76 eV, wobei der untere Wert nahe der natürlichen Linienbreite der verwendeten Al-K_α-Strahlung mit 0.88 eV liegt. Bemerkenswerterweise verbreitern weder Kontamination (Oxidation) noch schlechte Kristallinität die C 1s Emission, wohl jedoch sehr gute Kristallperfektion. Offensichtlich handelt es sich dabei um eine Heisenberg-Verbreiterung, da das ungestörte

π -System und die hohe Beweglichkeit der Ladungsträger eine schnelle Relaxation des core-hole ermöglichen. Eine mögliche Beteiligung kontinuierlicher Energieverluste durch Phononen an der Linienbreite, wie sie kürzlich für HOPG diskutiert wurde [6] ist schwierig festzustellen, da die C 1s Emission durch die Diskontinuität der Zustandsdichte am Fermi-Niveau und/oder Plasmonenanregung stark asymmetrisch ist; Oberflächenzustände und Kontaminationen diskrete Linien erzeugen und die C 1s Emission auf einem stark abfallenden Untergrund (siehe Übersichtsspektren in [1]) aufsitzt.

C 1s Feinstruktur

Unter genügend empfindlichen Messbedingungen wurde an allen untersuchten Proben eine gut ausgeprägte Feinstruktur auf der Flanke des Hauptsignals bei höherer B.E. beobachtet. Die Autoren von [1] berichten nichts über eine derartige Feinstruktur, während bei [2] einige Satelliten beschrieben wurden und charakteristischen Energieverlusten zugeschrieben wurden. Diese Plasmonenpeaks waren theoretisch vorhergesagt und ihre Lagen berechnet worden [20]. All dies wurde später bestätigt [22] und auch in der vorliegenden Arbeit werden die gleichen Beobachtungen gemacht, besonders in der entfernten Region, bei 10 - 50 eV höherer B.E. als dem Hauptsignal entspricht. Neu ist jedoch die Beobachtung einer Vielzahl von Peaks etwa zwischen 1.5 und 8 eV, ein Bereich, in dem nur ein Plasmonenpeak vorhergesagt wird. In diesen Bereich fallen jedoch Strukturen, wie sie durch Chemisorption von Sauerstoff oder Chlor z.B. erwartet werden. Experi-

mentelle Oberflächenchemie an anderen Kohlenstoff-Materialien bewies die Existenz einer Vielzahl von funktionellen Kohlenstoff-Sauerstoff Gruppen und es ist zu erwarten, daß diese Gruppen auch an Randbereichen von Graphitkristallen entstehen [17,22]. Um solche Oberflächenverbindungen zu charakterisieren wurde daher versucht, den nahen C 1s Bereich (0 - 10 eV vom Hauptsignal zu höherer B.E.) optimal aufzulösen. Es wurden deshalb Spektren nach der Schritt-für-Schritt-Methode (400 s Messzeit pro Schritt) aufgenommen. Um sicherzustellen, daß bei den dafür erforderlichen langen Messzeiten (22.2 Stunden pro Probe) keine Artefakte auftreten, wurden im kontinuierlichen Durchlaufbetrieb Kontrollspektren an verschiedenen Präparationen der gleichen Probe bei Raumtemperatur und erhöhter Temperatur gemessen (siehe unten). Abb.10 gibt eine Auswahl der erhaltenen Spektren wieder, alle beobachteten Strukturen sind mit ihren relativen Abständen von der Hauptlinie in Tabelle 3 aufgeführt. Modell-Moleküle für erwartete funktionelle Gruppen sind mit den jeweiligen Verschiebungen (berechnet jeweils für den festen Zustand gegen Au 4f 7/2 = 84.0 eV) des direkt gebundenen Kohlenstoffatoms in Tabelle 4 aufgeführt; dort finden sich nur Sauerstoff- und Chlorgruppen, da für Fluorgruppen eine erschöpfende Arbeit [23] bereits vorliegt.

Die Oberflächenverbindungen, die hier charakterisiert werden sollen, entstanden wohl hauptsächlich durch die Vorbehandlung der Proben (Graphitierung, Reinigung etc.) und sind keine Folge der Lagerung oder gar einer Chemisorption während der Messungen, da allgemein die Haftkoeffizienten

Tabelle 3 C 1s Satelliten

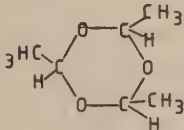
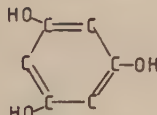
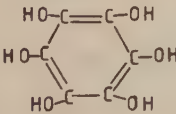
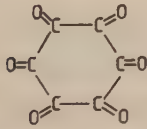
Proben Nr.	Abstand vom Hauptpeak [eV]
<u>2</u>	3.6, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 8.6
<u>3</u>	3.6, 5.0, 8.0
<u>5</u>	3.0, 4.6, 5.0, 6.4, 7.4, 8.4
<u>6</u>	3.0, 5.2, 6.4, 7.4, 8.4
<u>8</u>	5.0, 6.0, 6.8
<u>9</u>	2.4, 3.6, 4.0, 6.0, 8.0
<u>10</u>	2.4, 3.4, 4.0, 6.0, 7.0
<u>11</u>	2.0, 2.6, 4.2, 5.6, 6.0
<u>12</u>	1.6, 4.6, 5.0
<u>13</u>	3.6, 4.2, 5.0, 6.0, 8.0
<u>14</u>	2.4, 4.2, 6.0, 7.2
<u>15</u>	2.0, 3.0, 3.6, 4.2, 6.0, 7.0, 8.0
<u>16</u>	2.0, 3.0, 4.0, 6.0, 7.0, 8.0

Werte aus der Literatur:

Probe	Ref.	Abstand vom Hauptpeak
Graphit	2	5.6, 6.7 - 7.2
mikrokristalliner Graphit	2	6.3, 7.5
Pyro-Kohlenstoff	2	5.6, 6.1
Graphit-Oxid	24	2.4
oxidiertes Diamant	22	3.5 - 4.0

Tabelle 4 Relative chemische Verschiebungen
ausgewählter Kohlenstoff- Hetero-
atom Strukturen

Die Werte beziehen sich auf C 1s = 284.6 eV
und O 1s = 538.6 eV

Struktur	C 1s shift [eV]	O 1s shift [eV]	Ref.
$\text{C}\equiv\text{O}$	5.2	1.0	18
$\text{O}=\text{C}=\text{O}$	6.8	2.3	18
CH_3-OH	1.6	4.5	18
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$	3.1	4.2	19
$(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{O}$	3.2	5.5	18
$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \text{ a)} \\ \searrow \text{OH} \text{ b)} \end{array}$	4.7	a) 4.9 b) 3.0	19
	2.8	-	19
	1.8	-	19
	1.9	-	19
	3.5	-	19
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	2.5	-	15
$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	2.6	-	15
C_6Cl_6	3.1	-	15
CCl_4	7.5	-	16
CHCl_3	5.9	-	16
CH_2Cl_2	4.1	-	16
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	1.7	-	diese Arbeit

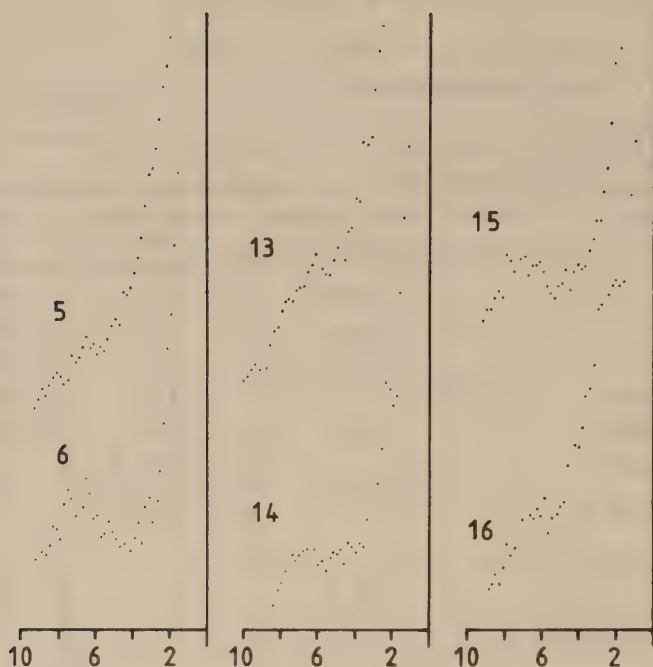


Abb.10 Auswahl einiger hochaufgelöster Spektren des nahen C 1s Bereichs, die senkrechten Linien zeigen jeweils die Lage des Hauptsignals an (Verschiebungen in eV).

für kleine, nicht aktivierte Moleküle (O_2) auf den - hauptsächlich untersuchten - Basisflächen von Graphit sehr klein sind [17].

Für alle Proben wurden Suchläufe nach leichten Heteroelementen (0 - 500 eV B.E.) durchgeführt. Außer Sauerstoff und gegebenenfalls Chlor wurden auf den Proben 1, 5, 6, 10 Stickstoff und auf den Proben 5, 6, 7, 10 Schwefel als Verunreinigungen nachgewiesen (nur Probe 10 enthält Schwefel in einer höheren Oxidationsstufe, in allen anderen Proben liegt er heterocyclisch gebunden vor). Diese letzteren Verunreinigungen dürften allerdings nicht zu den Strukturen in Tab.3

beitragen, da auf Grund der geringen Elektronegativitätsdifferenz C-S, C-N entsprechende Satelliten zu nahe am Hauptsignal liegen und mit dem vorhandenen Gerät nicht auflösbar sind.

Ein Blick auf Tabelle 3 zeigt, daß im nahen C 1s Bereich sicher mehr als nur der erwähnte Plasmonenpeak [2] oder eine Struktur durch eine "Carbonylverunreinigung" [22] nachweisbar ist; dies kann als experimentelle Bestätigung für die erwartete Vielzahl von Oberflächengruppen [25,26] angesehen werden.

Zwar ist die Interpretation jeder einzelnen Struktur aus Tabelle 3 wenig sinnvoll, doch soll versucht werden, durch Zusammenfassung zu Gruppen von Peaks, diese Strukturen den Modellgruppen aus Tabelle 4 zuzuordnen, wobei nur die allgemein auftretenden Oberflächenoxide behandelt werden.

a) unterhalb 3 eV liegen aliphatische und aromatische Hydroxylgruppen. Vermutete aliphatische etherische Gruppen wären am unteren Ende des Bereichs anzusiedeln, lassen sich aber wegen des Mangels an Vergleichsdaten nicht besser lokalisieren; b) Carbonylfunktionen findet man im Bereich von 3 bis 5 eV, wobei bei etwa 4.5 eV Carboxylgruppen lokalisiert wären. Dieses Strukturelement tritt nur manchmal bei schlecht kristallinen Proben wie bei 5,11,13,14 und in geringerem Maße bei 12,15,16 auf. Verbreitet sind jedoch ketonische Gruppen, wie sie auch als das Hauptprodukt in der Oberflächenoxidation von Diamant nachgewiesen wurden [22,31]; c) die Peaks zwischen 5 und 7 eV fallen in den Bereich eines beobachteten [2,27] und berechneten [20] Plasmonen-Satelliten,

der entweder als eine Anregung von π -Elektronen [22,28] (eigentlicher Plasmonenpeak) oder als Interbandübergang [2,29] interpretiert wird. Dieser Peak tritt in allen hier untersuchten Proben ebenso auf, wie allgemein in Graphit [2,27], Diamant und auch Glaskohlenstoff [2]. Da alle diese Proben jedoch sicher unterschiedliche π -Elektronenstrukturen aufweisen, scheint eine π -Anregung eine weniger wahrscheinliche Begründung für diesen Peak zu sein.

Offenbar ist dieser Peak ebenfalls strukturiert mit einem Schwerpunkt bei etwa 6 eV, was an sich gut zu dem berechneten Wert von 6.3 eV passt. Auffällig in dieser Region ist noch Probe 3, die ein wenig strukturiertes und gegenüber dem kontinuierlich registrierten Spektrum (siehe Abb.5) stark verschmiertes Spektrum aufweist. Diese besonders stark kontaminierte Probe (siehe auch unten) scheint sich - als einzige - unter fortgesetzter Al K_α Bestrahlung, zumindest oberflächlich, zu verändern; d) manchmal wurden weitere Peaks um etwa 8 eV festgestellt. Diese allgemein schwachen Strukturen sind eigentlich zu weit vom Hauptsignal entfernt um noch mit C-O Gruppen erklärt werden zu können. Als chemische Ursache für diese Struktur kommen nur chemisorbiertes CO_2 und/oder C-F Gruppen in Betracht, welche bei der Reinigung der Naturgraphite mit HF entstanden sein könnten. Da aber auch synthetische Graphite, die nie mit HF in Berührung kamen, diesen Peak zeigen, wurde versucht, durch in-situ Aufheizexperimente der Ursache dieses Peaks näher zu kommen.

Hochtemperatur Photoelektronenspektren

Alle Proben wurden im Hochvakuumsystem des PE-Spektrometers in Schritten von 50°C von Raumtemperatur auf 400°C aufgeheizt und jeweils vor einer Messung 6 Std auf der erreichten Temperatur belassen. Veränderungen ergaben sich nur im nahen Satellitenbereich, das Hauptsignal blieb in seiner Lage unverändert, wurde jedoch allgemein etwas intensiver; lediglich bei Probe 3 erhöhte sich die B.E. bei 400°C um 0.4 eV. Deutlich veränderten sich auch die O 1s Peaks und es wurde bei allen Proben eine gerade noch feststellbare Gasentwicklung während des Aufheizens beobachtet. Abb.11 zeigt die wesentlichen Veränderungen, die beim Aufheizen von Probe 15 auftraten.

In den Spektren bei 25°C erlauben die deutlichen Strukturen die Identifizierung von Carbonylgruppen (O 1s Signal bei 530 eV), von alkoholischen und etherischen Gruppen und von Carboxylgruppen (O 1s Signal bei 533 eV); die Schulter bei etwa 535 eV im O 1s Spektrum wird adsorbiertem Wasser zugeschrieben.

Bei 150°C wird das O 1s Signal deutlich schärfer und der Beitrag der Carbonylgruppen verschwindet, was sich im C 1s Spektrum in der deutlichen Abschwächung der Signale bei 4 - 6 eV äussert. Der den alkoholischen/etherischen Gruppen zugeordnete Satellit wird jedoch intensiver. Die im Raumtemperatur-Spektrum enthaltene Struktur bei 8 eV ist verschwunden. Nach Erwärmen auf 360°C geht der O 1s Peak auf etwa 1/10 der ursprünglichen Intensität zurück und die Alkohol/Ether-Gruppen sind verschwunden; entsprechend ist

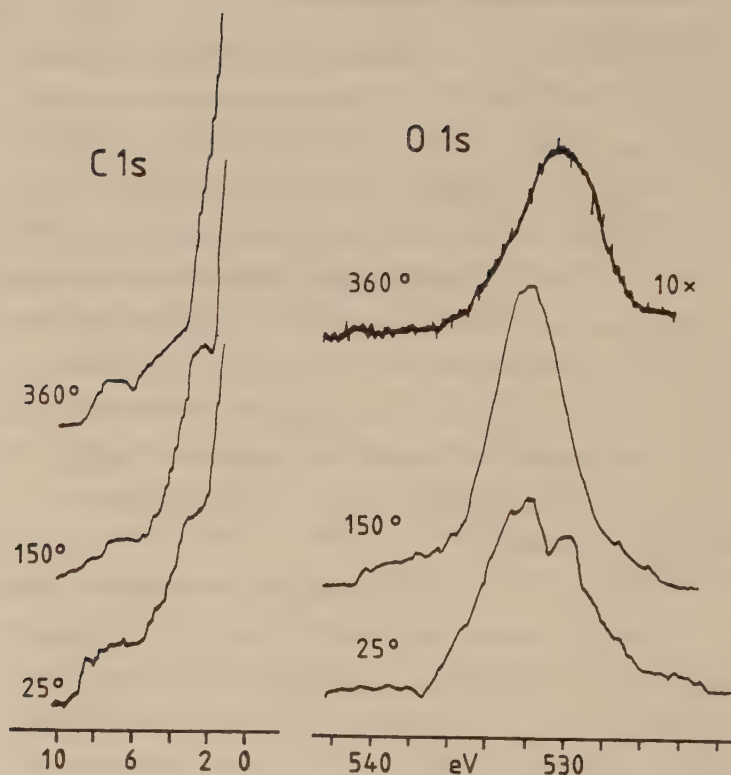


Abb. 11 C 1s und O 1s Spektren von Probe 15 bei verschiedenen Temperaturen (in °C). Die C 1s Skala bezieht sich auf die Lage des Hauptsignals.

im C 1s Spektrum die Struktur bei 2 - 3 eV ebenfalls verschwunden. Als stabilste Oberflächengruppen bleiben die Carbonylgruppen zurück (C 1s Linie bei 4.5 eV). Bemerkenswert sind die Veränderungen im Bereich des Plasmonen-Satelliten, der temperaturunabhängig (in dem hier betrachteten Bereich) sein sollte; die auftretenden Veränderungen legen daher nahe, daß der eigentliche Satellit von einer anderen Struktur über-

lagert ist, die nur chemisorbiertem CO/CO₂ zugeschrieben werden kann. Derartige Intensitätsänderungen traten am deutlichsten bei Probe 6 auf, sie sind in Abb.12 dargestellt.

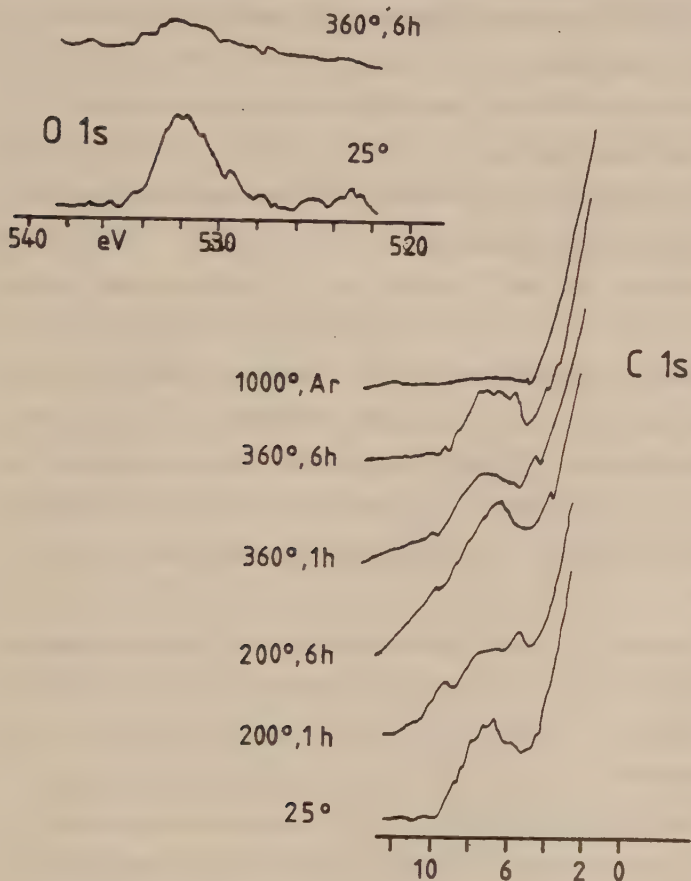


Abb.12 C 1s und O 1s Spektren von Probe 6 als Funktion der Temperatur (in °C). Die C 1s Skala bezieht sich auf die Lage des Hauptsignals.

Die deutlichen Veränderungen in der Gegend von 7 eV bei relativ geringer Temperaturerhöhung und die Tatsache, daß eine (externe) Temperaturbehandlung in Argon bei 1000°C

die gesamte Struktur verschwinden lässt, machen die übliche Zuordnung dieser Struktur zu dem vorhergesagten charakteristischen Energieverlust-Peak (der in energy loss Spektren auch wirklich deutlich auftritt) doch zweifelhaft und unterstützen die Hypothese einer chemisorbierten Spezies. Die O 1s Linie veränderte in der Aufheizserie dieser Probe (6) weder ihre Lage noch ihre Struktur, nahm aber bei bereits geringer Erwärmung auf 60°C sehr deutlich in ihrer Intensität ab (siehe Abb.12 oben).

Aufheizen auf 400°C konnte die Verunreinigungen der Prismenfläche der Pyrographit-Probe (8) nicht entfernen und das gesamte Spektrum blieb stabil. Probe 3 veränderte sich beim Aufheizen in genau der gleichen Weise, wie bei langer Al K α Bestrahlung ohne Heizung, weshalb eher eine lokale Erwärmung als der Einfluß der ionisierenden Strahlung für die geringe Stabilität der Oberfläche dieser Probe verantwortlich sein dürfte.

Es bestätigte sich in diesen Messungen die allgemeine Beobachtung [24], daß synthetische Graphite leichter oxidiert werden als natürliche, was auf das unterschiedlich häufige Auftreten von Basis- und Prismenflächen in diesen Proben zurückgeführt werden kann. Dies äussert sich auch, analog zu den Valenzbandspektren, in der unterschiedlich deutlich ausgeprägten Satellitenstruktur.

Thermische Zersetzungsversuche

Die erhaltenen Desorptionsspektren wurden hauptsächlich auf die Zersetzungsprodukte von Oberflächenoxiden, Wasser,

CO und CO₂ hin untersucht. Dabei ließen sich drei Gruppen von Proben unterscheiden: a) alle synthetischen Graphite verhielten sich gleichartig, als Beispiel dient Probe 15; b) alle gut geordneten Naturgraphite entwickelten hauptsächlich nur CO₂ und nur geringe Mengen anderer Gase; c) ein ähnliches Desorptionsverhalten, aber mit etwa 10-fach höherer Gasentwicklung wurde für die gestörten Naturgraphite (als Beispiel dient Probe 6) beobachtet. Probe 3 verhielt sich auch in diesen Experimenten einzigartig und wird gesondert behandelt.

Die Abb.13 und 14 geben die Resultate für die CO- und CO₂-Desorption wieder. Die Intensitäten von CO und N₂ wurden getrennt, indem von der Gesamtintensität ein Betrag, der aus dem m/e 28 : m/e 14 Verhältnis für Luft (16.4 ± 0.2) berechnet wurde, für den N₂-Beitrag abgezogen wurde.

Für Probe 15 ergeben sich Desorptionsmaxima bei 100°C, 150°C und 300°C, während die CO₂-Desorption monoton ansteigt. Der Vergleich mit den temperaturabhängigen XPS-Daten zeigt, daß diejenigen Oberflächenoxide bei der Pyrolyse CO liefern, die die Struktur bei 2 - 3 eV hervorrufen.

Die Carbonylgruppen bleiben auch über die Wärmebehandlung bei 360°C hinaus stabil, wie der Abfall der CO-Intensität oberhalb 300°C zeigt. Sie werden erst zusammen mit dem beginnenden Abbrand der Oberfläche in Form von CO₂ abgegeben, der dazu nötige Sauerstoff kommt hauptsächlich aus dem Restgas, wie der mit der CO₂-Entwicklung gleichlaufende Abfall des Peaks m/e 32 beweist.

Die Desorption von Wasser (siehe Abb.15) gliedert

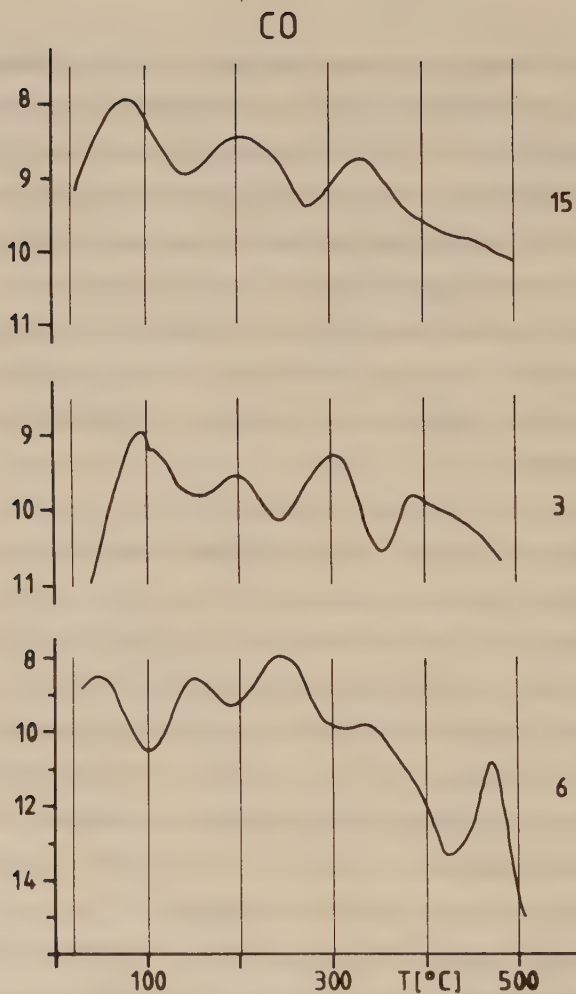


Abb. 13 CO Desorption als Funktion der Temperatur. Die CO - Intensität ist durch das Verhältniss m/e 28:12 dargestellt. Hier und in allen folgenden Desorptionsmessungen wurden alle 15 °C ein Messpunkt gesetzt, alle Intensitäten wurden auf gleiche Einwaagen umgerechnet und ein gemeinsamer Ordinatenmaßstab für alle Proben und Gase gewählt.

CO₂

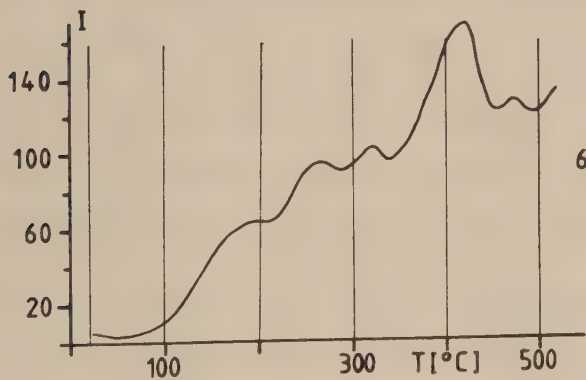
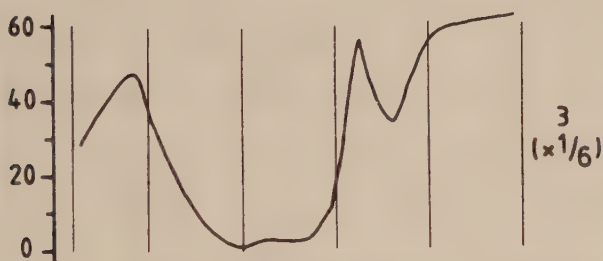
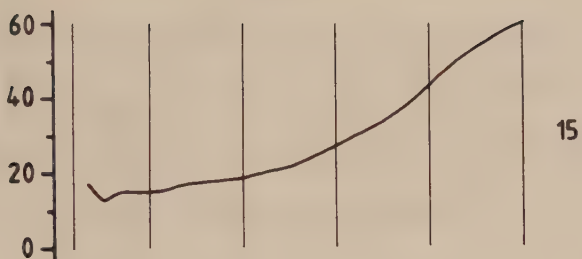


Abb. 14 CO₂ Entwicklung als Funktion der Temperatur. Die Ordinate für Probe 6 ist sechsfach gestaucht.

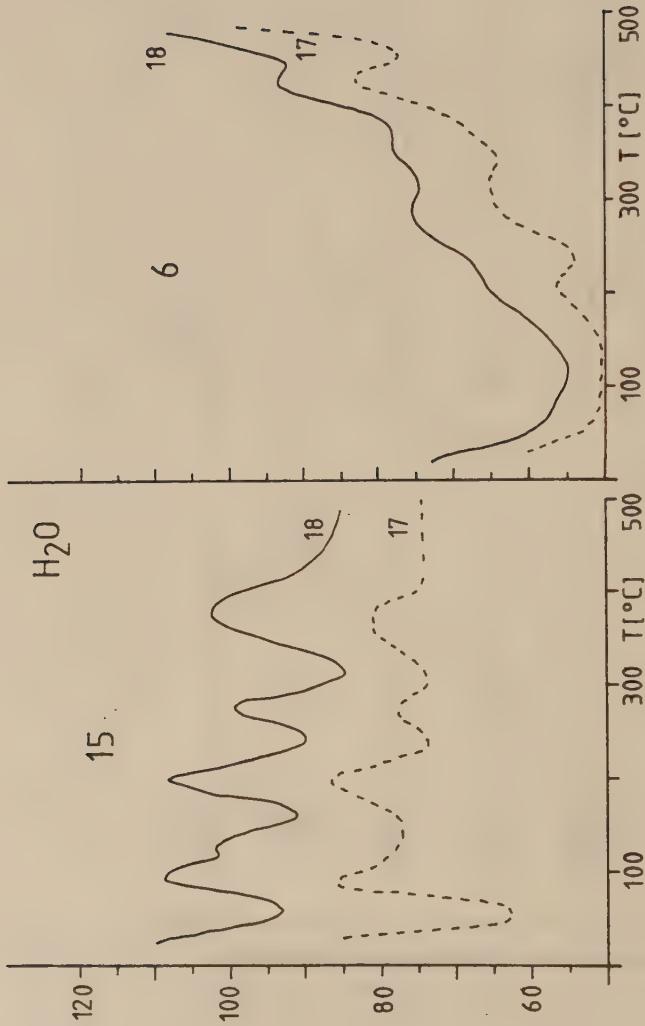


Abb. 15 H₂O Entwicklung für synthetischen (15) und natürlichen Graphit (6). Die reich und reproduzierbar strukturierte Kurve für synthetischen Graphit deutet auf eine Vielzahl von Oberflächen-Oxiden hin. Naturgraphite sind im allgemeinen viel "sauberer". Der völlig parallele Verlauf der m/e 18 und m/e 17 Kurven beweist die Abwesenheit von NH₃.

sich in ein Maximum bei 100°C für physisorbiertes Wasser, eine weitere Emission bei 200°C, die auf die Zersetzung der Alkohol/Ether-Gruppen zurückgeht, und in ein schwach ausgeprägtes Maximum bei 380°C, das möglicherweise den Beginn des Oberflächenabbrandes markiert.

Aus Tabelle 5 wird ersichtlich, daß CO den Hauptbeitrag zur desorbierten Gasmenge stellt und CO₂ und Wasser nur in relativ geringen Mengen beitragen.

Bei etwa 400°C ist die Desorption von CO von allen Naturgraphiten nahezu beendet und die CO₂-Entwicklung wird beherrschend (Tab.5). Die CO₂-Desorption sollte nun mit den Veränderungen des C 1s Satelliten-Spektrums bei 5 - 8 eV einhergehen (Probe 6, Abb.12), wenn die Vermutung einer solchen adsorbierten Spezies richtig ist. In der Tat passt das erste Maximum (Abb.14) bei 200°C zu der entsprechenden Strukturveränderung, und auch der Verlust an Struktur bei 360°C korreliert mit dem zweiten Maximum, allerdings ist die CO₂-Abspaltung bei dieser Temperatur noch nicht beendet, obwohl die O 1s Intensität bereits sehr stark abgenommen hat, wie das dritte Maximum bei 420°C beweist. Bemerkenswerterweise trägt der zur CO₂-Abspaltung führende Prozess bei 200°C nicht zur Intensität der Kurve für m/e 18 bei, während beim dritten Desorptionsschritt offenbar auch Wasser gebildet wird.

Die Oberflächenbeschaffenheit der Probe 3 ist völlig einzigartig (Abb.16) und offenbar durch eine massive Chlorierung gekennzeichnet, die die Oberfläche hydrophil macht, wie der hohe Gesamt-Beitrag von Wasser und das große, scharfe Desorptionsmaximum für physisorbiertes Wasser nahelegen.

Tabelle 5 Relative Beiträge einiger Gase zu
den TDS Spektren +)

	<u>15</u>	<u>3</u>	<u>6</u>
H ₂ O			
RT	21.4	48.5	14.1
200 °C	18.8	58.8	14.2
360 °C	17.4	49.9	14.9
CO			
RT	43.4	18.1	56.1
200 °C	47.5	10.8	43.8
360 °C	48.6	11.7	38.2
CO ₂			
RT	1.3	3.0	1.0
200 °C	1.3	1.2	13.7
360 °C	4.8	2.7	20.3
HCl			
RT	-	0.8	-
200 °C	-	0.4	-
360 °C	-	8.1	-
N-Oxide			
RT	0.2	0.3	-
200 °C	0.2	0.3	-
360 °C	0.2	0.8	2.2

+) alle Werte in % der integralen Intensität des
jeweiligen TDS Spektrums

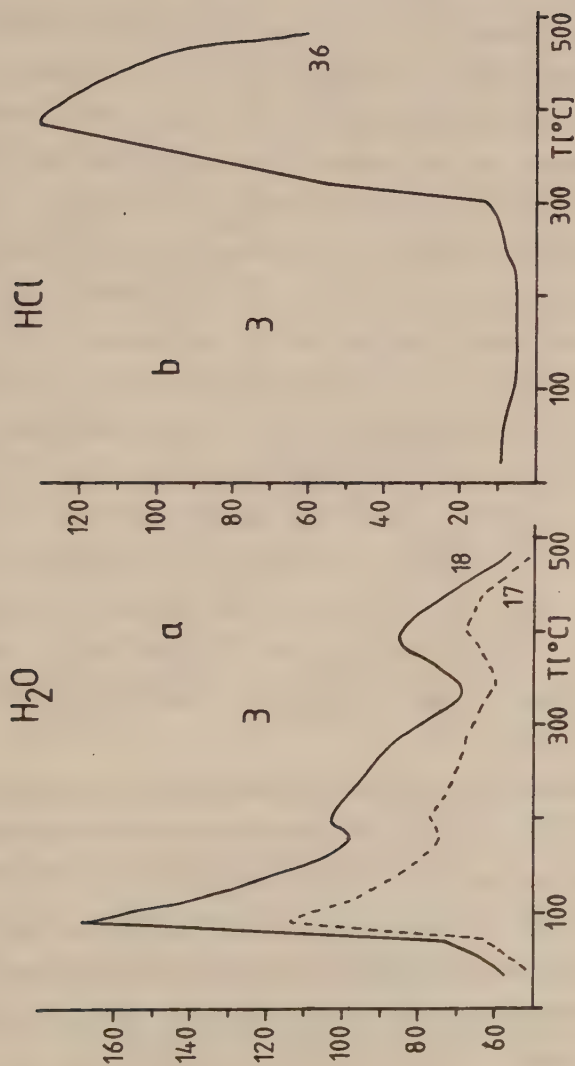


Abb. 16 Probe (3) ist durch ihre chlorierte Oberfläche einzigartig in dieser Reihe:
a) Desorption von H₂O und b) Desorption von HCl.

Die CO_2 -Kurve zeigt die Desorption einer einzigen Oberflächenverbindung, während CO praktisch überhaupt nicht abgespalten wird. Das gesamte Wasser und CO_2 werden vor der Desorption von HCl abgespalten, was darauf hindeutet, daß Wasser und CO_2 nicht die Abbauprodukte eigener Oberflächenverbindungen sind, sondern daß sie eventuell molekular über die Chlorgruppen an die Oberfläche gebunden sind. Es wurden keine C-Cl Bruchstücke beobachtet, weshalb wohl die Chlorgruppen als Cl-Atome abgespalten werden, die dann sofort mit dem vorhandenen Wasser (Abb.16) zu HCl abreagieren. Um auszuschließen, daß das entwickelte HCl an basische OH-Gruppen der Oberfläche gebunden ist, wie es für Rußoberflächen nachgewiesen wurde [26], wurden die Proben 1 und 3 jeweils 24 Std in 0.1n HCl gerührt und dann bei 25°C und 10^{-3} Pa getrocknet. Beim Aufheizen wurde bei beiden Proben HCl bei 170°C und 250°C in zwei scharfen Maxima abgespalten, die HCl-Desorption bei 350°C von Probe 3 blieb völlig unverändert, während Probe 1 bei dieser Temperatur keinerlei HCl mehr entwickelte.

Abschließend sei erwähnt, daß alle Naturgraphite geringe Mengen von Stickoxiden aus zwei unterschiedlich stabilen Bindungszuständen entwickelten. Abb.17 bringt die Desorptionskurven für NO (m/e 30), da die NO_2 -Entwicklung (m/e 44) unter der CO_2 -Entwicklung völlig verschwindet. Die entsprechenden N 1s PE-Spektren weisen Peaks bei 402.8 und 398.8 eV auf.

NO

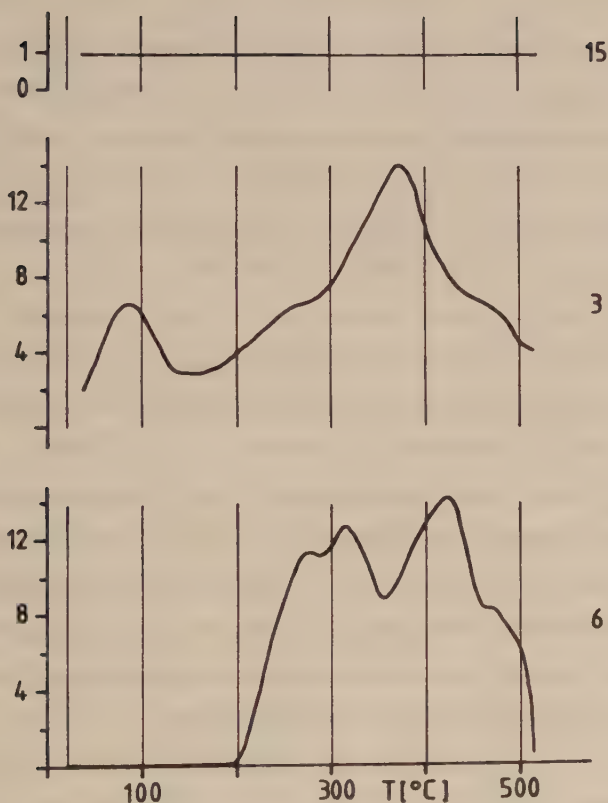


Abb. 17 Stickoxid-Entwicklung als Funktion der Temperatur. Sowohl NO wie NO_2 tragen mit vergleichbarer Intensität zum Peak m/e 30 bei. Der Ordina-
tenmaßstab ist mit dem der anderen Kurven vergleichbar.

Die unterschiedliche Stabilität der beiden Spezies zeigte sich auch in der Temperaturabhängigkeit der N 1s Emission: während der Peak bei 402.8 eV zwischen 280°C und 340°C für die verschiedenen Proben verschwand, blieb der Peak bei niedrigerer B.E. in allen Fällen bis 400°C unverändert. Alle Graphite, die künstlich graphitisiert worden waren, ent-

wickelten keinerlei Stickoxide (siehe Abb.17, Probe 15).

Das völlige Verschwinden der NO-Entwicklung bei etwa 500°C, der Temperatur, bei der der Abbrand der Oberfläche deutlich einsetzt (siehe CO₂-Entwicklung), beweist, daß Stickstoff nur in Oberflächenverbindungen vorliegt, da anderenfalls eine kontinuierliche NO-Entwicklung einsetzen sollte.

Die Stickstoffgruppen lassen sich als NO₂-Gruppen (402.8 eV und tiefere Desorptions-Temperatur), beziehungsweise als C-N-Heterocyclen (398.8 eV und höhere Desorptions-Temperatur) interpretieren.

Probe 10 weist außer dem ungewöhnlichen Schwefelgehalt auch einen ungewöhnlich hohen Gehalt an NO auf, das mit einem einzelnen scharfen Peak bei 300°C auftritt. Möglicherweise wurde während des Mahlprozesses bei dieser synthetischen Probe ein Hilfsstoff zugesetzt, der die hohe beobachtete Konzentration von Heteroelementen verursacht.

Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Eine vergleichende Analyse der C 1s Spektren einer Reihe von graphitischen Kohlenstoffen ergab, daß die B.E. nicht konstant ist, sondern in Zusammenhang mit der Kristallinität, ausgedrückt als $c_{o/2}$ -Wert, variiert. Die Linienbreite ist gering für gestörte Graphite und nimmt erheblich zu für gut geordnete Proben, was auf eine Heisenberg-Verbreiterung hindeutet. Mit Ausnahme von Pyrographit, der ein brauchbares Valenzbandspektrum lieferte und bei dem sogar

die Fermikante experimentell sichtbar gemacht werden konnte, verhindern prinzipielle und messtechnische Gründe die Beobachtung auswertbarer Valenzbandspektren bei allen anderen Proben. Die dennoch beobachtbaren Strukturen der Valenzbandspektren passen gut zu den mit Röntgenemission [5] gefundenen Strukturen (siehe Pfeile in Abb.2). Die hohe Empfindlichkeit dieser Spektren für Oberflächenverunreinigungen wird klar gezeigt.

Die C 1s Spektren aller Proben sind auf der Seite höherer B.E. deutlich strukturiert, was auf eine Vielzahl von Oberflächenverbindungen mit stark elektronegativen Elementen (vor allem Oxide), sowie auf adsorbiertes CO/CO₂ zurückgeführt wird. Diese adsorbierten Spezies sowie die Anwesenheit von Wasser wurden durch thermischen Abbau bestätigt, wobei sich deutliche Unterschiede für einzelne Graphitproben ergaben; offenbar spielt die Vorbehandlung, wie Reinigung oder mechanische Aufbereitung, eine große Rolle für die Oberflächenzusammensetzung. Für die Auswertung von XPS-Daten bei GICs lassen sich folgende Konsequenzen ziehen:

- a) C 1s Verschiebungen sind in gleichem Maße empfindlich für strukturelle Perfektion (in c-Richtung) als für elektronische Effekte; da aber beides durch den Vorgang der Intercalation verändert wird, ist die Interpretation von C 1s Verschiebungen im Sinne von charge-transfer-Effekten oder gar zur Feststellung von Verschiebungen des Fermi-Niveaus wohl wenig zuverlässig;
- b) die hohe Empfindlichkeit von Valenzbandspektren für Verunreinigungen, wie sie durch irreversible Oxidation eintreten,

z.B. infolge von Luftzutritt etc. nach der Intercalationsreaktion, erfordert eine äußerst sorgfältige Charakterisierung einer Probe, bevor Schlüsse über Zustandsdichteänderung und reversible Ladungsübertragungen gezogen werden können;

c) einen Weg zur sicheren Feststellung der irreversiblen Oxidation am Wirtsgitter liefert die Satellitenstruktur der C 1s Linie.

Literatur

- [1] J.M.Thomas, E.L.Evans, M.Barber and P.Swift;
J.Chem.Soc.Faraday Trans.II, 67, 1875 (1972)
- [2] F.R.McFeely, S.P.Kowalczyk, L.Ley, R.G.Carvell,
R.A.Pollak and D.A.Shirley; Phys.Rev.B, 9, 5268 (1974)
- [3] D.W.Davies and D.A.Shirley; J.Electr.Spectr.Rel.
Phenom., 3, 137 (1974)
- [4] G.K.Wertheim, P.M.Th.vanAttekum and S.Basu; Solid
State Comm., 33, 127 (1980)
- [5] C.Beyreuther, R.Hierl and G.Wiech; Ber.Bunsen-Ges.,
79, 1081 (1975)
- [6] P.M.Th.vanAttekum and G.K.Wertheim; Phys.Rev.
Letters, 43, 1896 (1979)
- [7] Y.Baer; J.Electr.Spectr.Rel.Phenom., 24, 95 (1981)
- [8] D.Weaire and M.F.Thorpe; Phys.Rev.B, 4, 2508 (1971)
- [9] G.K.Wertheim, P.M.Th.vanAttekum, H.J.Guggenheim
and K.E.Clements; Solid State Comm., 33, 809 (1980)
- [10] R.Schlögl and H.P.Boehm; Ext.Abstracts 14th Bienn.
Conf. Carbon, Penn.State 1979, p.108
- [11] M.Ebel; J.Electr.Spectr.Rel.Phenom., 8, 213 (1976)
- [12] L.Ley, R.A.Pollak, F.R.McFeely, S.P.Kowalczyk and
D.A.Shirley; Phys.Rev.B, 9, 600 (1974)
- [13] G.S.Painter and D.E.Ellis; Phys.Rev.B, 1, 4747 (1970)
- [14] U.Berg, G.Dräger and O.Brümmer; Phys.State Sol.B,
74, 341 (1976)
- [15] D.T.Clark, D.Kilkast, D.B.Adams and W.K.R.Musgrave;
J.Electr.Spectr.Rel.Phenom., 6, 117 (1975)
- [16] D.T.Clark and D.Kilkast; J.Chem.Soc.A, 1971, 3286
- [17] M.Barber, E.L.Evans and J.M.Thomas; Chem.Phys.
Letters, 18, 423 (1973)

- [18] K.Siegbahn, C.Nordling, G.Johansson, J.Hedman, P.F.Hedén, K.Hamrin, U.Gelius, T.Bergmark, L.O. Werme and Y.Baer; ESCA Applied to Free Molecules, North Holland, Amsterdam 1969, p.119
- [19] U.Gelius, B.Roos and P.Siegbahn; Physica Scripta, 2, 70 (1970)
- [20] L.B.Leder and J.A.Suddeth; J.Appl.phys., 31, 1422 (1960)
- [21] M.Cardona and L.Ley in: Topics in Applied Physics Vol.26, Springer Verlag Berlin Heidelberg New York 1978, p.63 ff.
- [22] S.Evans and J.M.Thomas; Proc.Roy.Soc.London A, 353, 103 (1977)
- [23] P.Cadman, J.D.Scott and J.M.Thomas; Carbon, 15, 75 (1977)
- [24] E.L.Evans, J.de D.López-Gonzalez, A.Martin-Rodriguez and F.Rodriguez-Reinoso; Carbon, 13, 461 (1975)
- [25] H.P.Boehm; Adv.Catal., 16, 179 (1966)
- [26] M.Voll and H.P.Boehm; Carbon, 9, 481 (1971)
- [27] J.M.Thomas, E.L.Evans, M.Barber and P.Swift; Trans.Faraday Soc., 67, 216 (1971)
- [28] J.Daniels, C.v.Festenberg, H.Paetter and K.Zeppenfeld; Springer Tracts in Modern Physics, 54, 77 (1970)
- [29] E.A.Taft and H.R.Phillip; Phys.Rev.A, 138, 197 (1965)
- [30] D.Horn and H.P.Boehm; Z.Anorg.Allg.Chem., 456, 117 (1979)
- [31] R.Sappock and H.P.Boehm; Carbon, 6, 283 (1968)

Kapitel 2

Mikrostruktur und Stabilität von Eisenchlorid-

Graphit-Verbindungen

Zusammenfassung

Graphiteinlagerungsverbindungen (GICs) mit Eisenchlorid sind allgemein luftempfindlich und ihre strukturelle Ordnung verändert sich sogar bei Aufbewahrung in Inertgasatmosphäre. Im Fall von FeCl_2 -GICs entsteht wohlgeordneter Graphit entweder durch direkte Auslagerung oder über eine sukzessive Umwandlung niedriger Stufen in höhere Stufen.

Bei der Reduktion der FeCl_2 -GICs mit H_2 entsteht FeCl_2 -Graphit, der noch wesentlich luftempfindlicher ist und bei der Zersetzung stark gittergestörten Graphit und kristalline Hydrate von FeCl_2 und später schlechter definierte Oxihydrate bildet. Eisenchlorid-GICs sind weiterhin auch gegen Erwärmen im Vakuum und gegen trockene organische Lösungsmittel empfindlich.

Das Mössbauerspektrum aller FeCl_2 -GICs besteht prinzipiell aus zwei eng benachbarten Singulettts ($\delta_1 = 0.47 \text{ mms}^{-1}$, $\delta_2 = 0.61 \text{ mms}^{-1}$), aus denen nach der H_2 -Behandlung zwei Dubletts für FeCl_2 hervorgehen.

Mit Hilfe der hochauflösenden Elektronenmikroskopie konnte erstmals eine ungestörte erste Stufe einer Graphitverbindung sichtbar gemacht werden, frühere Ergebnisse dieser Methode wurden bestätigt.

Die Ergebnisse lassen sich konsistent interpretieren unter Zugrundelegung eines zwei- und dreidimensionalen Insel-

modells und der Annahme, daß chemisorbiertes Cl_2 oder HCl eine Schlüsselrolle für die Stabilität der FeCl_3 -GICs spielt.

Anschließend werden mögliche Konsequenzen und Einschränkungen der erhaltenen Ergebnisse hinsichtlich ihrer Verallgemeinerung ebenso diskutiert wie die Vor- und Nachteile der verwendeten Methoden, wie Pulverdiffraktometrie (XRD), Mössbauerspektroskopie, Thermogravimetrie, Analyse der Gewichtszunahme an Luft und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).

Einleitung

Obwohl Eisenchlorid-GICs zu den am längsten bekannten Graphitverbindungen zählen, sind selbst die grundlegenden Eigenschaften dieser Verbindungen bis heute umstritten. Eine beabsichtigte eingehende Untersuchung dieser GICs mit Hilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (siehe Kapitel 3 dieser Arbeit), setzte jedoch eine möglichst genaue Charakterisierung der Proben voraus, die ihrerseits nicht ohne die Kenntnis der Eigenschaften dieser GICs auskommt. Es wird daher versucht, unter Anwendung möglichst vieler, sich ergänzender Methoden, eine konsistente Beschreibung der Mikrostruktur und Stabilität dieser Verbindungen zu geben.

Vor der Beschreibung der Ergebnisse sei zuerst die kontroverse Situation in der Literatur an einigen Beispielen erläutert und als Ausgangspunkt für die eigene Untersuchung eine kurze Analyse der Ursachen dieser Zweideutigkeiten versucht.

Die Literaturlage:

Erstes Beispiel: bis heute scheint unklar, ob freier Graphit ein nicht zu vermeidender Begleiter jeder FeCl_3 -GIC ist oder nicht. Während in einer ersten XRD-Analyse [1] von FeCl_3 -GIC nichts über freien Graphit gesagt wird, kommt eine etwas spätere Einkristalluntersuchung [2] zu den folgenden bis heute zitierten Ergebnissen: a) freier Graphit ist ein essentieller Bestandteil von FeCl_3 -GIC, b) die in [1] beschriebenen höheren Stufen [3] existieren nicht als eigenständige kristalline Phasen, sondern stellen Gemische aus freiem Graphit und der ersten Stufe dar. Eine neuere, sehr eingehende XRD-Studie der FeCl_3 -GICs [4] ergab jedoch a) höhere Stufen existieren sehr wohl als eigenständige Phasen, b) die meisten hergestellten Proben weisen erhebliche Stapelfehlordnung auf und enthalten "Inseln" von FeCl_3 , c) freier Graphit kommt in, durch die Wahl der Darstellungsbedingungen bestimmten, unterschiedlichen Mengen in den GICs vor, ist jedoch keineswegs essentieller Bestandteil. Kürzlich beschrieb eine Arbeitsgruppe freien Graphit als Bestandteil von aus HOPG hergestellten FeCl_3 -GICs [5], während eine andere Gruppe, die die genau gleiche Darstellungsmethode benutzte, das Fehlen von freiem Graphit besonders herausstellte [6]. Die sinnvolle Charakterisierung von FeCl_3 -GICs schien kürzlich in Frage gestellt [7], als mit hochauflösender TEM an einer Probe röntgenographisch einwandfreier zweiter Stufe Bilder erhalten wurden, die immer Gemische der Stufen 3 - 8 zeigten [8].

Mit Hilfe der Mössbauerspektroskopie fanden einige

Autoren wechselnde Mengen von Fe(II)-Spezies in FeCl₃-GICs und schrieben dies der Ladungsübertragung vom Graphit auf das eingelagerte FeCl₃ zu [9], während andere Autoren kein Fe(II) nachweisen konnten und daher diese Hypothese verworfen [10].

Kürzlich fand eine Gruppe bei der Analyse von Plasmonspektren [11] erhebliche Mengen von FeCl₂ in einem FeCl₃-GIC, während röntgenphotoelektronenspektroskopisch keinerlei FeCl₂ nachgewiesen werden konnte [12,13].

Ähnlich kontrovers werden auch Daten über die magnetische Suszeptibilität diskutiert, in [14] sind die widersprüchlichen Ergebnisse dazu zusammengestellt.

Diese Beispiele zeigen deutlich, daß die Eigenschaften der Eisenchlorid-GICs noch keineswegs vollständig verstanden werden, und lassen den Wunsch [15] verständlich erscheinen, ihre Festkörper- und Oberflächeneigenschaften gründlich und von Anfang an neu zu untersuchen.

Mögliche Ursachen der Unsicherheiten:

Die folgenden, sehr optimistischen Annahmen, die allgemein und oft stillschweigend gemacht werden, dürften der Widersprüchlichkeit der Ergebnisse zu Grunde liegen.

a) die GICs sind, zumindest für einige Zeit, stabil gegen den Zutritt von Luft oder Lösungsmitteln. Dies scheint durch das Fehlen jeder sichtbaren Veränderung des Materials gerechtfertigt, wie sie sich bei anderen GICs, z.B. mit AsF₅, Br₂ oder HSO₄⁻, deutlich bei solcher Behandlung zeigt. Eine eigene Untersuchung über die Stabilität von FeCl₃-Graphit scheint bisher zu fehlen, fast alle Autoren beziehen sich

in diesem Punkt auf kurze Erwähnungen in [1] oder [2].
Lediglich in [16] findet sich eine kurze Diskussion der mit XRD beobachteten Veränderungen einer FeCl_3 -GIC bei Luftzutritt;

b) die Mikrostruktur des Metallhalogenids im eingelagerten Zustand ist gleich der im freien Zustand und beeinflusst keinerlei makroskopische Eigenschaften der GIC, wie z.B. deren Transporteigenschaften, die allgemein auf der Basis des Modells von Rüdorff [1,3] diskutiert werden. Durch neuere Untersuchungen sowohl mit Röntgenbeugung [17] als auch durch TEM [7,8] wird dieses Modell als Grundlage für theoretische Überlegungen [18] oder für die Interpretation von Schwingungsspektren [19] jedoch zweifelhaft;

c) jegliche irreversible Oxidation des Wirtsgitters, also die Bildung kovalenter Kohlenstoff-Heteroatombindungen, wird allgemein ausgeschlossen, obwohl gezeigt wurde [20,21], daß einige Metallfluorid-GICs massiv oberflächenfluoriert sind und allgemein recht drastische Reaktionsbedingungen (1 atm Cl_2 , 300°C) zur Einlagerung von Metallchloriden angewendet werden. Eine Chlorierung der Randbezirke des Graphits [22], die das delokalisierte π -System unterbricht, dürfte jedoch deutliche Auswirkungen auf die Ergebnisse oberflächenempfindlicher Messverfahren wie Photoemission [12] oder Schwingungsspektroskopie [19] haben, und das Anbringen von Elektroden an GICs erheblich stören. Darüberhinaus dürfte die Chlorierung der Prismenfläche einer Graphitflocke die Expansion oder Kontraktion in c-Richtung, also den Austausch oder Verlust von eingelagertem Material, behindern

und somit die Stabilität einer gegebenen Präparation gegen Umwelteinflüsse deutlich verbessern und die Reaktivität in eventuellen Austauschreaktionen deutlich verringern. Für die Stabilität einer GIC scheint weiterhin auch eine adsorbierte Schicht von Eisenchlorid [16] und/oder HCl, für deren Existenz sich im Verlauf der vorliegenden Untersuchung mehrere Hinweise fanden, eine entscheidende Rolle zu spielen.

Der erste Teil dieser Untersuchung besteht aus den Ergebnissen einer Charakterisierung von acht, nach Literaturverfahren [23] dargestellten Eisenchlorid-GICs, wobei die folgenden Techniken jeweils zusammen unter bestmöglich bekannten Bedingungen auf jede Probe angewendet wurden: chemische Analyse durch Aufschluß, XRD, Mössbauerspektroskopie, Thermogravimetrie und hochauflösende TEM. Im folgenden Kapitel wird eine detaillierte XPS-Untersuchung dieser acht Proben beschrieben.

Experimentelles

a) Darstellung

Als Ausgangsmaterial wurden zwei Naturgraphite aus Kropfmühl (Passau) mit folgenden Merkmalen verwendet: bei der Probe AF handelt es sich um feinteiligen ($1 - 10 \mu\text{m}$), gut geordneten Graphit von 99.9% Reinheit und einem Gehalt von 22% an rhomboedrischer Modifikation; der Graphit S40 besteht aus Flocken von $1 - 2.5 \text{ mm}$ Durchmesser, ist von

99.9% Reinheit und enthält 4% rhomboedrische Modifikation. Eine genaue Beschreibung dieser Graphite findet sich in Kapitel 1 dieser Arbeit. FeCl_3 (Merck) wurde durch Sublimation im Chlorstrom nachgereinigt. Alle Arbeiten wurden unter Inertgas ausgeführt; Stickstoff von etwa 99.5% Reinheit wurde mit Hochdruck-Oxisorb (Linde) nachgereinigt, Reinstargon wurde ohne Nachbehandlung verwendet.

Die Einlagerung von FeCl_3 wurde nach dem üblichen Gasphasenverfahren in Bombenrohren von 25 cm Länge und 14 mm lichter Weite durchgeführt. Durch Einkondensieren bekannter Mengen von flüssigem Chlor konnte unter bekanntem Chlordruck (1 atm oder 10 atm) gearbeitet werden. Die beiden Schenkel des Bombenrohres wurden in einem Doppelofen aus zwei Graphitblöcken auf 305°C und 290°C ($\pm 5^\circ\text{C}$) für 24 Stunden erhitzt und anschließend innerhalb des Ofens in etwa drei Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt.

Einige Ausgangsverbindungen für FeCl_2 -GICs wurden nach dem photochemischen Verfahren aus Lösung dargestellt. Dazu wurden 6 g einer Graphit : FeCl_3 Mischung im Molverhältnis 6 : 1 in 50 ml eines 1 : 1 Gemisches von CCl_4 und $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ bei Raumtemperatur 24 Stunden in einem 250 ml Kolben aus Duranglas unter Rühren mit einer 100 W Quecksilber-Hochdrucklampe bestrahlt. Anschließend wurde abgefrittet, mit 20 ml CCl_4 gewaschen und zuerst bei 10^{-1} mbar und dann bei 10^{-5} mbar und jeweils Raumtemperatur getrocknet. Dieses Verfahren bedingt für reproduzierbare Resultate extreme Sauberkeit und Ausschluß von Feuchtigkeit.

FeCl_2 -GICs wurden durch Reduktion von FeCl_3 -GIC-Aus-

gangsverbindungen mit Wasserstoff dargestellt. Dazu wurden etwa 3 g Ausgangs-GIC unter Argon in ein Quarzrohr überführt und bei Temperaturen von 250 bis 600°C ($\pm 5^\circ\text{C}$) [24] mit einer Aufheizrate von etwa 4°C/min 4 Stunden bei der Endtemperatur reduziert und unter Wasserstoff (etwa 30 ml/min) wieder auf Raumtemperatur abgekühlt.

b) Chemische Analysen

Alle Proben wurden frisch und nach verschiedenen Behandlungen jeweils in Doppelbestimmungen auf Chlor und Eisen untersucht. Aufgeschlossen wurde entweder in einer Parrbombe mit einem 6 : 4 Gemisch von Na_2O_2 und NaOH für Chlorbestimmungen (Titration mit 0.01n AgNO_3) oder in siedender H_2SO_4 mit HNO_3 für die Metallanalysen, die mit AAS durchgeführt wurden. Die relativen Fehler wurden durch Kontrollanalysen zu 0.9% für Fe und zu 0.7% für Cl^- bestimmt.

c) Experimente zur Stabilität

Alle Proben wurden für bestimmte Zeiten, die bei den Ergebnissen angegeben werden, der Luft ausgesetzt. 1) Zur chemischen Analyse wurden jeweils 150 mg Substanz auf ca. 60 cm^2 fein verteilt; 2) Mössbauerspektroskopie: die mit Klebeband in einem Bleihalter befestigte frische Probe (35 mg in 16 mm Durchmesser) wurde durch Entfernen einer Seite des Klebebands der Luft ausgesetzt; 3) XRD: um in ausreichend kurzer Zeit Signale hinreichender Intensität zu erhalten, die von der gesamten untersuchten Probe stammen,

waren minimal 9 mg und maximal 60 mg Substanz erforderlich, die jeweils auf einem selbstgebauten Probenträger aus röntgenamorphem, engmaschigem Kunstfasergewebe (Damenstrumpf) aufgebracht wurden. Kompakte Proben von 180 mg in Standardprobenhaltern ergaben bei Kontrollmessungen genau gleiche Resultate wie die 60 mg Präparationen; 4) Gewichtszunahmen wurden an Proben von 15 mg Ausgangsgewicht, verteilt auf Aluminiumpfännchen von 14 mm Durchmesser, registriert; 5) die Lösungsmittelstabilität wurde in CH_2Cl_2 (Uvasol, Merck) untersucht; 6) die Vakuumstabilität der Proben wurde bei 70°C und 10^{-4} mbar untersucht.

d) Verwendete Geräte

1) die XRD-Messungen wurden an einem Phillips APD-10 Diffraktionssystem mit on-line Computer (PDP 11) unter Verwendung von nachmonochromatisierter Cu K_α Strahlung durchgeführt. Es standen Probenkammern für Arbeiten unter kontrollierter Atmosphäre und für Arbeiten bei hohen Temperaturen zur Verfügung (Anton Parr, HTK); 2) thermogravimetrische Messungen wurden mit einer Stanton-Redcroft 770 Thermowaage durchgeführt: 10 mg Substanz wurden in einem Platinschiffchen unter Stickstoff (8 ml/min) auf 900°C mit einer Heizrate von $5^\circ\text{C}/\text{min}$ erhitzt; 3) Mössbauerspektren wurden mit einer üblichen elektrodynamischen Anordnung und einer 6 mCi Co/Pd-Quelle in etwa 8 Stunden Akkumulationszeit erhalten. Für Messungen unter Stickstoffatmosphäre wurde das gesamte Spektrometer in einen "glove bag" (Ventron) mit einer selbstgebauten gasdichten Kabeldurchführung eingebaut. Alle Daten

beziehen sich auf natürliche Eisenfolie, gemessen bei 300 K;
4) hochauflösende TEM konnte nur mit Proben aus AF-Graphit betrieben werden, da diese hinreichend dünne Partikel enthalten, um auf jede Präparation, die die Probe verändern könnte [11, 25] verzichten zu können. Die Proben wurden auf Kupfernetze aufgebracht, die unmittelbar zuvor mit Kohlenstoff bedampft worden waren, und zwar wurden die Netze in eine kleine Menge GIC eingetaucht, die sich in einer großen, möglichst vollständig durch Aluminiumfolie abgedeckten Kristallisierschale in einem Argonstrom befand. Überschüssige Substanz konnte mit einem weiteren, regelbaren Argonstrom vom Kupfernetz weggeblasen werden. Das Netz wurde dann unter einem dritten Argonstrom in den Probenhalter eingesetzt und dieser sofort, mit einer speziellen "Schutzkappe" versehen, in das Mikroskop eingeschleust (Transferzeit ~ 5 sec). Das verwendete Mikroskop ist in [8] beschrieben.

Ergebnisse

FeCl₃-Graphite

Elementaranalysen

In Tabelle 1 sind die im folgenden verwendeten Probenbezeichnungen, Präparationsbedingungen und die wesentlichen analytischen Daten der FeCl₃-GICs aufgeführt.

Der Gehalt an FeCl₃ entspricht für die Proben aus AF-

Tabelle 1 Elementaranalysen für FeCl₃-Graphite

Probenbeschreibung	Proben Nr.	%Fe	%Cl	%Metallhalogenide	Verhältnis Cl/Fe
AF (1 atm Cl ₂) frisch 24 Std. an Luft 4 Wochen an Luft	1	22.21 19.24 17.40	43.30 36.44 26.80	65.51 55.68 44.20	3.07 2.98 2.42
AF (1 atm Cl ₂) frisch 7 Tage im Vakuum 5 Min. in CH ₂ Cl ₂	2	21.96 18.00 15.10	42.93 30.40 20.82	64.98 48.40 35.92	3.08 2.66 2.17
AF (10 atm Cl ₂) frisch 4 Wochen an Luft	3	18.05 16.90	30.72 19.46	48.77 36.30	2.69 1.81
S40 (1 atm Cl ₂) frisch 3 Tage an Luft 4 Wochen an Luft	4	19.62 15.73 15.10	42.93 26.13 24.05	57.49 41.86 39.15	3.04 2.67 2.51

Graphit nahezu dem für die erste Stufe C_6FeCl_3 erwarteten Gehalt von 69 Gew.%, während die gröberen S40-Flocken offenbar nicht vollständig intercaliert sind. Erhöhung des Chlordrucks bewirkt allgemein eine Verminderung sowohl des Gesamtgehalts an $FeCl_3$, [26] als auch $Cl : Fe$ Verhältnisses, was durch massive Zerstörungen an den einzelnen Graphitflocken, die im TEM sichtbar werden, erklärt wird. Kontakt mit Luft führte in allen Fällen zu einem Verlust an $FeCl_3$, und die Verminderung des $Cl : Fe$ Verhältnisses deutet darauf hin, daß sich HCl entwickelte und Eisenoxichloride entstanden.

Bemerkenswerterweise führt die Behandlung der GICs mit dem "inerten" Methylenchlorid zu drastischen $FeCl_3$ -Verlusten und einem $Cl : Fe$ Verhältnis, das dem von $FeCl_3$ sehr nahe kommt.

Allgemein wurde im frischen Zustand ein leichter Überschuß an Chlor festgestellt, der sowohl auf den Einschluß zwischen den Inseln von $FeCl_3$, und deren Nichtstöchiometrie an den Rändern (Vorliegen von $FeCl_4^-$) als auch auf die irreversible Oxidation des Graphit-Wirtsgitters zurückgeführt wird. Die Inselstruktur von Eisenchloridgraphit sei auf zweierlei Weisen definiert: ein Realkristall (Flocke) der GIC besteht aus mehreren Domänen [27], die in sich zwar eine perfekte Stapelordnung aufweisen, aber untereinander statistisch im Gesamtkristall angeordnet sind und durchaus von verschiedener formaler Stufe (nach Rüdorff [1,3]) sein können. Die Darstellungsbedingungen bestimmen die Lage des Maximums der Stufenverteilung in einer gegebenen Probe, das durch XRD erfasst wird und allgemein als "Stufe" der Probe

angegeben wird [28,30]; innerhalb einer Domäne kann zwischen zwei perfekte Graphitschichten mit der Ausdehnung über die gesamte Domäne in a,b-Richtung nicht nur eine einzelne Eisenchloridschicht mit der gleichen Ausdehnung eingeschoben sein, sondern der Raum kann auch weniger dicht durch zweidimensionale Inseln von Eisenchlorid ausgefüllt werden, wobei die Zwischenräume entweder leer oder von "Hilfsstoffen" wie Chlorgas oder HCl erfüllt sein können.

Pulverdiffraktometrie

Die XRD-Ergebnisse sind für FeCl_3 -GICs von beiden Ausgangsgraphiten sehr ähnlich, das Diffraktogramm in Abb.1a stammt von einer AF Probe (1). Die berechneten Werte für die c-Achse (zusammengestellt in Tabelle 2) zeigen, daß die dargestellten GICs, wie nach der Analyse erwartet, Verbindungen der 1. Stufe mit I_c -Werten von 942 pm (AF) und 948 pm (S40) sind, und damit den in der Literatur beschriebenen [1,4] GICs entsprechen. Die bei den Stabilitätstests entstandenen kristallinen Nebenprodukte sind in Tabelle 2 ebenfalls aufgeführt und wurden nach JCPDS-Daten identifiziert.

Offensichtlich enthalten die frischen GICs keinerlei nachweisbare Mengen von freiem Graphit, wodurch - in Übereinstimmung mit [4,30] - die Hypothese widerlegt wird, daß freier Graphit ein essentieller Bestandteil von FeCl_3 -GICs sei [2].

Bewahrt man AF / FeCl_3 -GICs unter Schutzgas in Schlenkrohren auf, so tritt typisch und reproduzierbar ein deut-

Tabelle 2 Ergebnisse der XRD für Eisen(III)chlorid GICs a)

Proben Nr.	Behandlung	Stufe 1	Stufe 2	Stufe 3	kristalline Nebenprodukte
1	keine	942	---	---	keine
	1 Woche in Ar	942	1284	---	keine
	7 Std. an Luft	940	1330	1587	Graphit, -FeO(OH)
	28 Std. an Luft	959	1286	1608	-FeO(OH), basisches Oxichlorid b)
	5 min in CH_2Cl_2	---	---	1674	FeCl_2 , $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
2	keine	941	---	---	keine
	7 Tage in vac b)	---	1278	---	FeCl_3 , FeCl_2 , $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	4 Std. an Luft	1064	1259	---	FeOCl , $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
3	keine	995	---	1635	FeCl_3
4	keine	948	---	---	keine
	2 Tage an Luft	948	1281	---	Graphit, -FeO(OH)

a) Alle Reaktionen an Luft wurden mit dem vorbehandelten Material durchgeführt.

Alle I_c Werte in pm

b) siehe Text

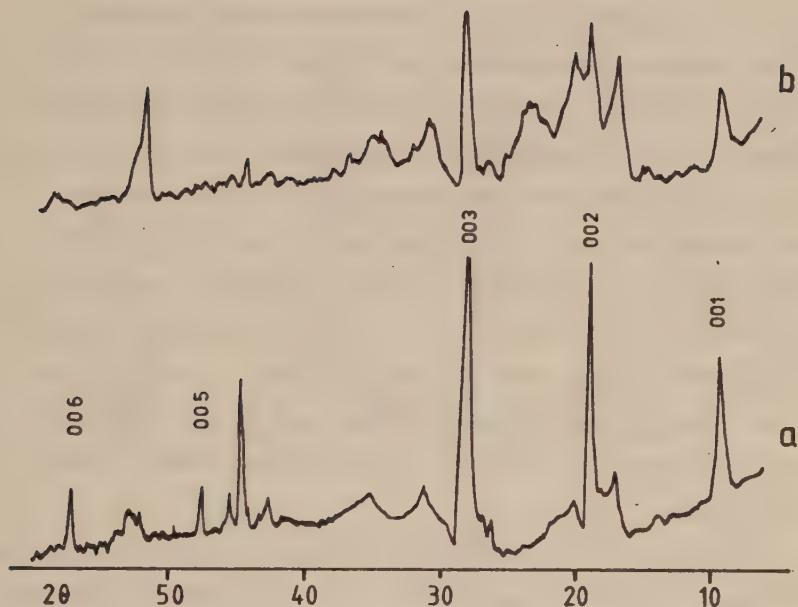


Abb.1 Diffraktogramme von AF / FeCl_3 (Probe 1): a) frisch; b) nach 1 Woche Aufbewahrung unter Ar. Die breiten Reflexe oberhalb von 15° gehören zum FeCl_3 -Teilgitter.

licher Verlust an Stapelordnung ein, wie aus Abb.1b durch die Veränderungen der Linienprofile für (002) und (003) [27] hervorgeht. Diese Beobachtung ist deshalb wichtig, weil häufig Versuche mit GICs gemacht werden, die nicht unmittelbar vor einem Experiment frisch hergestellt wurden, und weil einige Methoden - wie zum Beispiel Mössbauerspektroskopie - lange Messzeiten benötigen, während denen sich die Probe in unkontrollierter Weise verändert, obwohl unter Luftausschluß gearbeitet wird.

Die Veränderungen, die an solchen Proben vorgehen, sind offenbar tiefgreifend, da sich der Reaktionsweg der De-Intercalation an Luft bei frischen und bei aufbewahrten Proben deutlich unterscheidet. Abb.2 zeigt Diffraktogramme einer frisch hergestellten Probe (1) nach einer und nach 25 Stunden Luftzutritt: die Reflexe für die Einlagerung nehmen deutlich innerhalb der ersten Stunde an Intensität ab und sind nach etwa einem Tag nur noch in Spuren sichtbar. Zurück bleibt wohlgeordneter Graphit (ohne die Reflexe für die rhomboedrische Form), die vorher eingelagerten 64 Gew.% FeCl_3 sind als kristallines Produkt nicht mehr nachweisbar.

Die vor der Luftexposition unter Schutzgas aufbewahrten Proben bleiben innerhalb der ersten 14 Stunden wohlgeordnete Einlagerungsverbindungen mit allerdings zunehmender Stufenzahl und gehen dann langsam über eine "mixed layer" [16, 27,30] Zwischenphase in einen ungeordneten Zustand über, ohne daß dabei wesentliche Mengen an freiem Graphit gebildet werden. Die dabei ablaufenden Prozesse wurden für die Proben AF / FeCl_3 (1) und S40 / FeCl_3 (4) am Pulverdiffraktometer im einzelnen studiert (die Ergebnisse konnten später an anderen FeCl_3 -GICs exakt reproduziert werden). Dazu wurden die digitalisierten Reflexprofile im Bereich $25^\circ < 2\theta < 30^\circ$ in Gausskurven gleicher Halbwertsbreite zerlegt, wobei Beiträge für a) die erste Stufe, b) die zweite Stufe, c) die dritte Stufe und d) für freien Graphit angenommen wurden. Höhere Stufen konnten durch weitere (001)-Reflexe im Bereich $4^\circ < 2\theta < 90^\circ$ nicht nachgewiesen werden. Das Ergebnis dieser

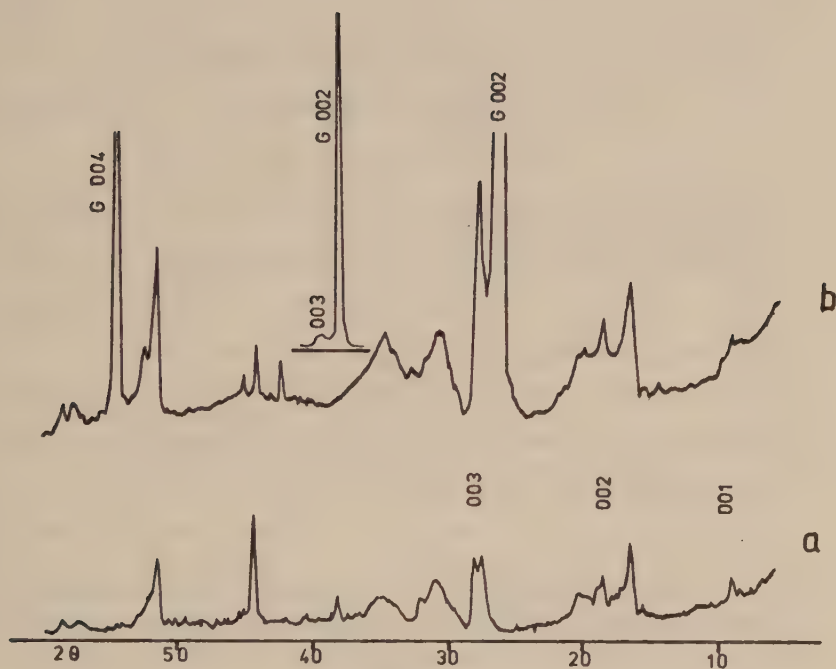


Abb.2 Diffraktogramme von AF / FeCl_3 (1), im frischen Zustand der Luft ausgesetzt: a) nach einer Stunde, b) nach 25 Stunden Lufteinwirkung.

Prozedur für die AF-Probe ist in Abb.3 dargestellt.

Offensichtlich geht der Streubeitrag für den (003)-Reflex der ersten Stufe kontinuierlich zurück, nach 9 Stunden auf die Hälfte des Ausgangswertes. Gleichzeitig nimmt die Intensität für die zweite Stufe zu und erreicht ihr Maximum ebenfalls nach 9 Stunden, um dann allerdings zugunsten der Intensität für die dritte Stufe wieder abzufallen. Nach 15 Stunden ist diese auf ihrem Maximum angelangt, die

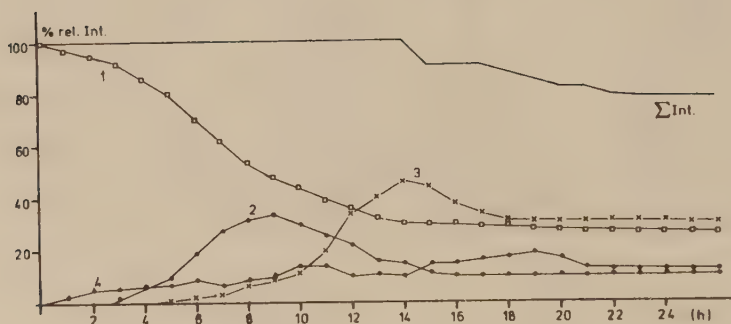


Abb. 3 Stufenweise Umwandlung der Probe AF / FeCl_3 (1) nach Lagerung bei Luftzutritt: (1) erste Stufe, (2) zweite Stufe, (3) dritte Stufe, (4) freier Graphit. Siehe dazu auch Tabelle 2.

Intensität für die ursprüngliche erste Stufe ist auf etwa 30% abgefallen.

Diese hier klar ersichtliche stufenweise Umwandlung der einzelnen Stufen steht zwar im Gegensatz zu früheren Untersuchungen [1], die für das Wiedererhitzen einer ersten Stufe GIC im Vakuum ausdrücklich keine solche stufenweise Umwandlung ergaben, wird aber durch neuere Beobachtungen bei der thermischen Zersetzung solcher Verbindungen [29] voll bestätigt. Der Beitrag von freiem Graphit zum Gesamtdiffraktogramm wächst von anfänglich 0% auf Werte zwischen 10% und 20%, wobei die Maxima dieser Kurve immer dann auf-

treten, wenn die Umwandlung zweier Stufen im Gang ist (z.B. nach 10.5 Stunden, Stufe 2 $\longrightarrow$ Stufe 3). Dieser Effekt, auch von [16] kurz erwähnt, deutet darauf hin, daß die Stufenumwandlung kein Gleichgewichtsvorgang wie z.B.



ist, sondern daß die Struktur zusammenbricht und sich reorganisiert: geordnete 1.Stufe $\longrightarrow$ fehlgeordnete Einlagerung + Graphit + $\text{FeCl}_3 \longrightarrow$ geordnete 2.Stufe.

Die Ursache für diese Veränderungen dürfte in der Desorption eines Bestandteils der GIC wie FeCl_3 , oder HCl/Cl_2 , von der (reaktiven) Probenoberfläche liegen. Die Anwesenheit einer leicht desorbierbaren Spezies an der Oberfläche wird im Verlauf dieser sowie der folgenden XPS-Studie noch unterstützt und konnte definitiv durch thermische Desorptionsexperimente nachgewiesen werden, auf die im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht eingegangen wird [28].

Nach etwa 16 Stunden Luftzutritt verändern sich die Linienlagen und -breiten durch die zunehmende Menge an Stapelfehlern und durch die Ausbildung sog. "mixed layer"-Strukturen [30], wodurch die Qualität der Kurvenzerlegung abnimmt (aus numerischen Gründen ist es sinnlos, diesen Prozessen detailliert zu folgen).

Eine analoge Untersuchung mit einer aus Graphit S40 erhaltenen Probe (Präp. Nr. 4) ergab eine viel langsamere derartige Umwandlung, nach 25 Stunden war erst ein Gemisch aus 1. und 2.Stufe entstanden (siehe Abb.4).

Bemerkenswerte Veränderungen ergaben sich auch für die integrale gebeugte Röntgenintensität als Funktion der Zeit.

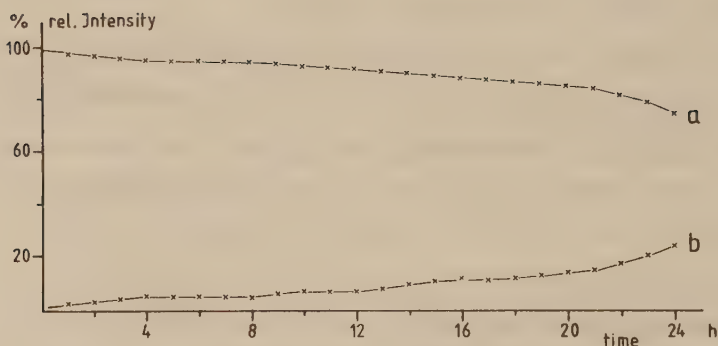


Abb.4 Umwandlung der Probe S40 / FeCl_3 (4) von der reinen ersten Stufe in ein Gemisch aus erster (a) und zweiter (b) Stufe durch Lufteinwirkung. Siehe dazu auch Tabelle 2.

In Abb.5 sind typische Ergebnisse für den Winkelbereich $6^\circ < 2\theta < 30^\circ$ für eine GIC (AF / FeCl_3 ; 1) (5a), für reinen AF Graphit (5b) und für reinen S40 Graphit (5c) aufgeführt. Die letzte Kurve liegt jedoch bis 20 Stunden innerhalb der experimentellen Fehlerbreite, ist ähnlich der Kurve für intercalierte S40 Proben (der Abfall bei etwa 20 Stunden ist dort etwas deutlicher und damit real) und wird nicht weiter diskutiert. Die Kurve 5c zeigt Minima bei etwa 4,

5 und 20 Stunden und unterstützt dadurch den angenommenen Verlauf der Stufenumwandlung über eine ungeordnete Zwischenstufe. Überraschend war die Kurve 5b für reinen AF Graphit, da Graphit allgemein als gegen Röntgenstrahlung stabil gilt. Diese Messungen wurden daher wiederholt und auf mehrere Graphite ausgedehnt. Dabei zeigte sich, daß alle synthetischen Graphite (HOPG, Lonza KS 75 und graphitierter Pyrokohlenstoff) (siehe Teil 1) und alle grobflockigen Naturgraphite in der Tat keine Kristallinitätsverluste erlitten, während AF Graphit und ein weiterer feinteiliger Naturgraphit (Trieben) reproduzierbar außerhalb des Messfehlers an Intensität für (002) und (004) verloren.

Einfluß des Röntgenstrahls auf die De-Intercalation

Da ein Einfluß der Cu K_α Strahlung (40 kV, 50 mA) auf die beobachteten Veränderungen nicht auszuschließen ist, wurden einige Kontrollversuche durchgeführt.

Einmal wurde die gebeugte Gesamtintensität als Funktion der Bestrahlungszeit untersucht (siehe Abb.5).

Weiterhin wurden vier Proben, identisch mit derjenigen Probe, an der die Messungen für Abb.3 durchgeführt worden waren, hergestellt und im Goniometer für 6, 12, 18 und 24 Stunden der Luft ausgesetzt ohne Röntgenbestrahlung. Die nachfolgende Untersuchung ergab jedoch keinerlei Unterschied zu den Ergebnissen, die mit Dauerbestrahlung erzielt wurden. Parallelversuche mit der Debye-Scherrer Technik (104 mm Radius, Cu K_α , 36 kV, 30 mA, 0.3 mm Lindemann-Röhrchen,

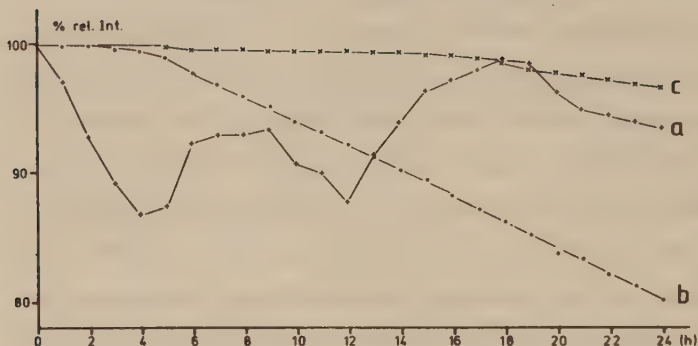


Abb. 5 Veränderung der Gesamtbeugungsintensität für a) ein FeCl_3 -GIC AF / FeCl_3 / 1 bar Cl_2 , b) reiner AF-Graphitpuder und c) großflockiger S40 Graphit.

unter Ar abgeschmolzen) ergaben jedoch für die Ausgangs-GIC völlig andere Resultate: während der Belichtung trat eine Umwandlung von erster in die zweite Stufe (unabhängig von einer zuvor eingelegten Wartezeit) auf und nach 4.5 Stunden Belichtungszeit wurde ein komplexes Beugungsdiagramm mit merklichen Mengen an freiem Graphit erhalten. Diese Effekte traten sowohl bei AF- sowie bei S40-Proben auf, allerdings wieder mit längerer Zeitskala für letztere; sie wurden bereits früher in diesem Arbeitskreis für SbF_5 -Graphit [21] beschrieben.

Offensichtlich ist bei der Beurteilung einer Interkalationsverbindung mit der Debye-Scherrer Technik Vorsicht geboten, speziell wenn unerwartet komplexe Filmbilder er-

halten werden, während die Pulverdiffraktometrie unkritisch zu sein scheint.

Mössbauerspektroskopie

Mössbauerspektren konnten wegen des notwendigen Transports der Proben von München nach Cambridge (siehe Vorbemerkung) nur von gelagerten Proben (7 Tage unter Ar, ab hier im Text als "gelagert" bezeichnet) erhalten werden. Es stellte sich jedoch heraus, daß Veränderungen im Mössbauer-spektrum der Proben bei jeder Art von Behandlung allgemein weniger ausgeprägt und viel langsamer auftraten als die mit Pulverdiffraktometrie beobachteten Veränderungen.

Die wichtigste Beobachtung war, daß alle mit der "Gasphasen-Methode" dargestellten FeCl_3 -GICs im Spektrum nicht ein, sondern zwei Singulettts aufweisen. Einige Mössbauerparameter für diese Proben sind in Tabelle 3 aufgeführt (A ist die Absorption bei 0.47 mms^{-1} , mit B wurde die Linie bei 0.61 mms^{-1} bezeichnet), Tabelle 4 bringt Literaturdaten für FeCl_3 -GICs und Abb.6 zeigt ein typisches Spektrum.

Während Linie A allgemein in der Literatur beschrieben ist, wurde die Linie B bisher nicht aufgeführt, obwohl die abgebildeten Literaturspektren ungewöhnlich breit sind (leider wurden bisher weder Linienbreiten noch Angaben über die Kurvenanpassung veröffentlicht). Benutzt man das photochemische Lösungsmittelverfahren zur Synthese, können GICs dargestellt werden, die nur das Singulett A liefern, das praktisch die gleichen Parameter wie das Signal von reinem FeCl_3 , [35] aufweist. In das Spektrum von Abb.6 wurde weiter-

Tabelle 3 Mössbauer-Parameter von FeCl_3 -Graphiten

Behandlung	Spezies	I.S. [mms^{-1}]	Linienbreite	relative Fläche
Probe AF / FeCl_3 / Cl_2 (1 bar) Proben Nr. <u>1</u>				
aufbewahrt	A	0.61 (02)	0.24 (02)	0.25
	B	0.47 (02)	0.30 (01)	0.57
	Fe^{2+} a)	0.83 (05)	0.47 (03)	0.18
7 Tage an Luft	C	0.038 (01)	0.38 (02)	0.18
	A	0.45 (01)	0.29 (02)	0.29
	B	0.61 (01)	0.37 (02)	0.53
20 Tage an Luft	C	0.07 (02)	0.28 (05)	0.06
	A	0.47 (01)	0.27 (01)	0.75
	B	0.64 (02)	0.21 (02)	0.18
30 Tage an Luft	C	0.05 ^{b)}	0.44 (04)	0.09
	A	0.47 (01)	0.29 (01)	0.68
	B	0.64 (02)	0.30 (02)	0.23
60 Tage an Luft	C	0.14 ^{b)}	0.52 (04)	0.17
	A	0.47 (01)	0.24 (02)	0.56
	B	0.64 (01)	0.27 (02)	0.27
120 Tage an Luft	C	0.05 (01)	0.42 (02)	
	A	0.44 (01)	0.25 (02)	
	B	0.62 (01)	0.35 (02)	
Probe AF / FeCl_3 / Cl_2 (10 bar) Proben Nr. <u>3</u>				
aufbewahrt	Fe^{3+}	0.34 (01)	0.32 (03)	-
30 Tage an Luft	C	0.07 (02)	0.28 (02)	0.13
	A	0.44 (01)	0.29 (02)	0.70
	B	0.60 (02)	0.22 ^{b)} (01)	0.17
Probe S40 / FeCl_3 / Cl_2 (1 bar) Proben Nr. <u>4</u>				
aufbewahrt	A	0.47 (01)	0.26 (02)	0.70
	B	0.65 (03)	0.28 (04)	0.30
60 Tage an Luft	C	0.04 (01)	0.36 (02)	0.16
	A	0.45 (01)	0.27 (02)	0.59
	B	0.63 (01)	0.25 (01)	0.24

a) Q.S. = 1.36 (05) [mms^{-1}]

b) fixierter Parameter, Gesamtfehler waren zwischen 6% und 22%

Tabelle 4 Mössbauer Parameter aus der Literatur

Probe	I.S. mm ^s ⁻¹	T K	Eisen(II) Anteil	Q.S. mm ^s ⁻¹	Ref.
1. Stufe (59%)	0.49	300	nur bei 78 K	--	10
"	0.53	78		1.75	"
C ₇ FeCl ₃	0.54	295	generell anwesend	1.51	31
"	0.56	78		1.51	"
C ₁₂ FeCl ₃	0.52	295	nur wenn in Stahlrohren	1.51	"
"	0.57	78	hergestellt	1.51	"
1. Stufe	0.51	300	anwesend, bereits im Ausgangs- FeCl ₃	1.24	9
"	0.55	78		1.24	"
1. Stufe (43%)	0.49	300	wenig, verschwindet nach Erhitzen	--	32
" (56%)	0.50	300	im Vakuum	--	"
" (60%)	0.54	300		--	"
1. Stufe	0.58	10	klar sichtbar	1.23	33
C ₇ FeCl ₃	0.52	300	sichtbar	1.11	34
"	0.59	4.2		--	"

hin ein Dublett mit Parametern von $\delta = 0.83 \text{ mms}^{-1}$ und $\Delta = 1.36 \text{ mms}^{-1}$ aufgenommen, es beweist die Anwesenheit von FeCl_2 (siehe Tabelle 4), das allerdings kein notwendiger Bestandteil solcher Proben ist, sondern durch den Zerfall von FeCl_3 unter ungenügendem Chlordruck entstehen kann.

Die beobachteten Mössbauerdaten stimmen allerdings mit denen keiner kristallinen Phase von FeCl_2 [35] überein, weshalb eine fehlgeordnete Struktur im vorliegenden FeCl_2 angenommen wird; eine mögliche Zuordnung des Dubletts zu Fe_2O_3 wurde durch ein Tieftemperatur-Mössbauerexperiment und durch XPS (siehe nächster Teil) ausgeschlossen.

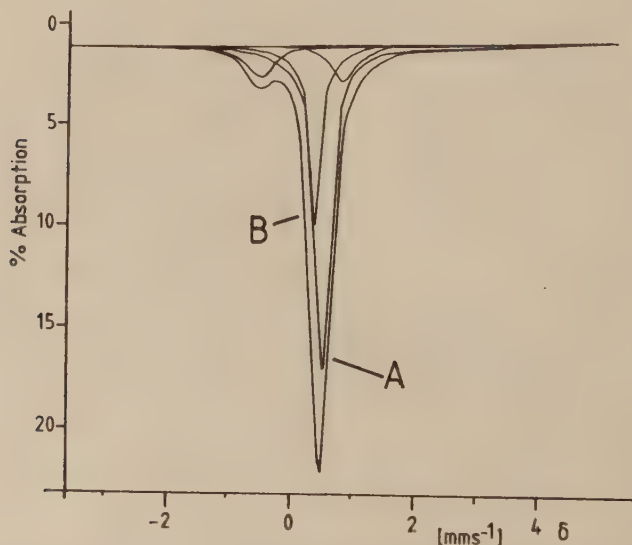


Abb. 6 Mössbauerspektrum für AF / FeCl_3 (Präp. 1) unter Stickstoff. Die nahe beieinander liegenden Singulettts geben im arithmetischen Mittel genau den Literaturwert für den I.S. von FeCl_3 -GIC (siehe Tabelle 4).

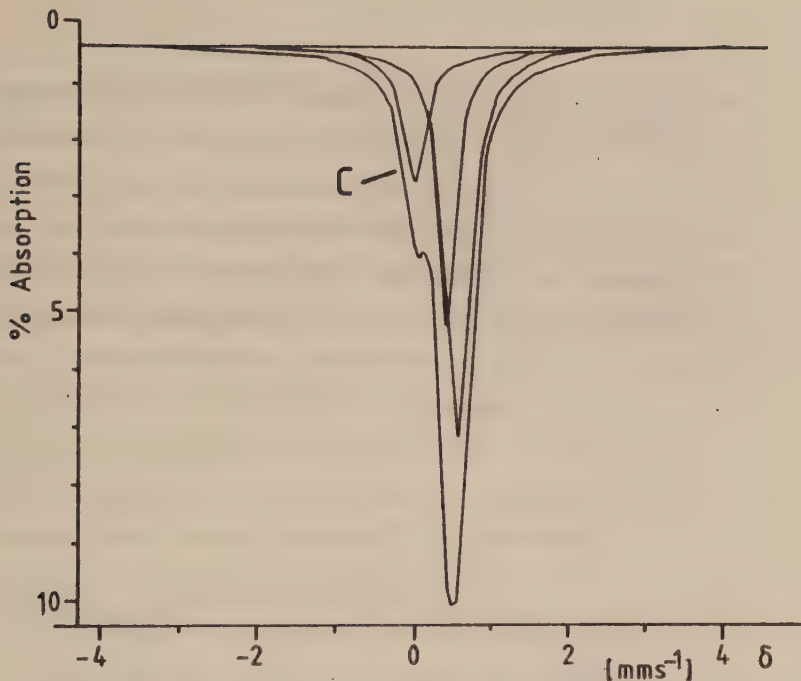


Abb.7 Mössbauerspektrum der gleichen Probe (Abb.6; 1) nach einer Woche Luftzutritt; die neue Linie erreicht hier ihren maximalen Beitrag (siehe Tabelle 3).

Bei Luftzutritt verschwindet zuerst das Dublett, dann taucht eine neue Fe^{3+} -Spezies in hochsymmetrischer Umgebung auf (Singulett, $\delta = 0 \text{ mm s}^{-1}$), auch die relativen Intensitäten der Linien A, B und C ändern sich im Verlauf der Reaktion. Daraus folgt, daß die Mössbauerspektroskopie offenbar nicht den massiven strukturellen Änderungen der Proben folgen kann, und damit auch unempfindlich für die Stapelordnung ist; das von den XRD-Daten her unerwartete Singulett C deutet jedoch die Schwäche der XRD-Methode an: nur kristalline Reaktionsprodukte werden erfasst.

Die genau gleichen Vorgänge spielen sich bei den GICs

aus S40 Graphit ab, nur ist wiederum die Zeitskala wesentlich gedehnt. Abb.8 zeigt typische Spektren a) unter Schutzgas, b) nach vier Wochen Lufteinwirkung. Wie bei den strukturellen Änderungen spielt die Teilchengröße auch für die Veränderungen der chemischen Natur des Intercalates eine große Rolle und unterstreicht die topochemische Reaktionskontrolle.

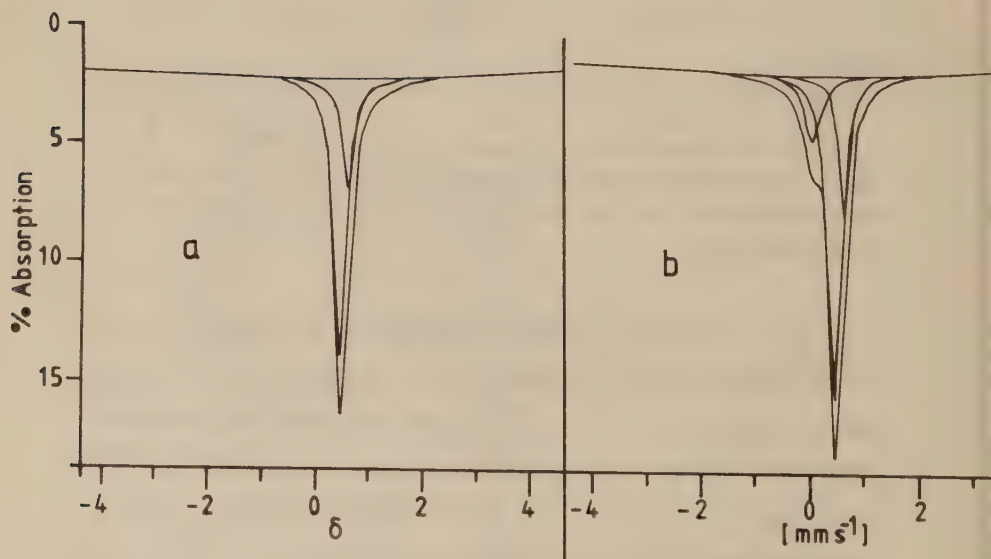


Abb.8 Typische Mössbauerspektren für S40 / FeCl₃ GICs (hier Präp. 4): a) unter Schutzgas; b) nach 4 Wochen Lufteinwirkung (siehe auch Tabelle 3).

Aus der Übersicht über die Veränderungen der Mössbauerspektren von FeCl₃-GICs (es wurden über 100 Spektren ge-

messen) und unter Würdigung von XRD- und XPS-Resultaten lässt sich folgende Interpretation der Mössbauerdaten geben:

Im intercalierten Zustand enthält FeCl_3 -Graphit, der durch die Gasphasenmethode dargestellt wurde, bereits zwei unterschiedliche Sorten von Fe^{3+} -Ionen. Die Anwesenheit von Fe^{2+} -Ionen ist keine notwendige und allgemeine Eigenschaft von FeCl_3 -GICs. Während dasjenige FeCl_3 , das Anlass zur Linie A gibt, mit reinem freiem FeCl_3 identisch ist, ist die Elektronendichte am Fe-Kern der Spezies B etwas erhöht; diese Sorte scheint etwas mit der Ladungsübertragung vom Graphit- π -System auf die FeCl_3 -Inseln zu tun zu haben; vorstellbar wäre, daß diese zweidimensionalen Inseln einen Kern von normalem FeCl_3 aufweisen, der von einer Zone fehlgeordnetem FeCl_3 (Änderung der Besetzungsordnung der Oktaederlücken der Cl^- -Packung) umgeben ist, das reversibel Ladung vom Graphit über die Cl^- -Ionen aufnimmt (siehe dazu auch Diskussion in Kapitel 3). Das in der Literatur [12] vorgeschlagene Modell von Leerstellen im Fe-Teilgitter konnte analytisch nicht erfasst werden.

Die Spezies C schließlich ist nach ihrer Isomeriever-schiebung dem tetraedrischen FeCl_4^- -Ion zuzuordnen [36,37], das durch Reaktion von FeCl_3 mit HCl entsteht. Die Quelle des HCl ist weniger co-intercaliertes Gas (siehe oben) als die Verwitterung von FeCl_3 , die zu ungeordneten Oxichloriden führt, die im Mössbauerspektrum nicht nachweisbar sind [35].

Thermogravimetrische Analysen

Typische, bezüglich der Temperatur linearisierte und normierte TGA-Kurven sind in Abb.9 aufgetragen: 9a) AF / FeCl₃, Präp.Nr.1 frisch, 9b) gleiche Probe nach 7 Tagen Lagerung und 1 Tag Luftzutritt, 9c) gleiche Probe nach Lagerung vor Luftzutritt. Die Kurven sind ähnlich für AF- und S40-Präparate, wobei letztere allerdings bis 900°C nur etwa zu 65% ausgelagert werden können.

Die erste Stufe bei etwa 150°C wird der Auslagerung oberflächennaher Bereiche der Proben zugeschrieben. Die zweite deutliche Stufe bei etwa 350°C entspricht der Umwandlung von FeCl₃ in FeCl₂ [24,38], was durch Mössbauerspektren klar belegt werden konnte. Die dritte Stufe, oberhalb 600°C, entspricht, wie durch Hochtemperaturröntgendiffraktometrie gezeigt wurde, dem Zusammenbruch der Einlagerung unter Zurücklassung von fehlgeordnetem Graphit und "residue compounds." Dieser Schritt ist durch die irreversible Oxidation der Prismenflächen kontrolliert und hängt daher von der Vorgeschichte der Probe ab: die frische Probe zeigt den erwarteten starken Gewichtsverlust in gleicher Weise wie in früheren Experimenten [38], bei der gelagerten Probe fehlt diese Stufe ganz, da hier offenbar eine deutliche Oberflächenchlorierung eingetreten ist. Durch den Luftzutritt wird der Druck innerhalb der Probe z.B. durch eingebrungenes H₂O und/oder HCl-Bildung bei 750°C größer als die vernetzenden Kräfte und es erfolgt ein explosionsartiges (bei größeren Probenmengen hörbares) Aufblähen des Graphits unter Verlust von Material auf der Waagschale der Mikrowaage.

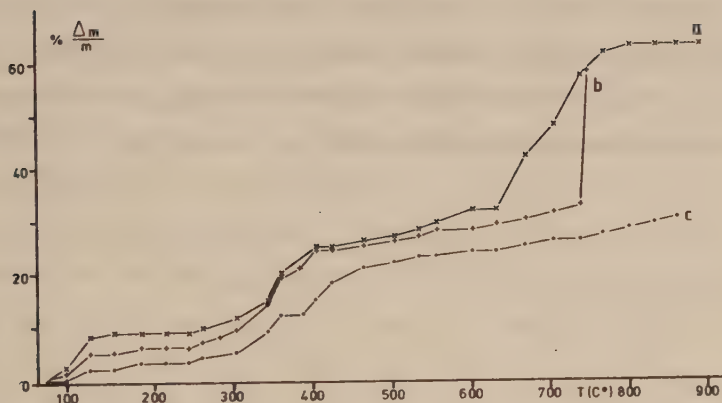


Abb. 9 Linearisierte TGA-Kurven für AF / FeCl₃ (Präp. 1) nach verschiedenen Behandlungen: a) frisch, b) nach 7 Tagen Lagerung und 1 Tag an Luft, c) nur 7 Tage gelagert.

Wiederum durch Vergleich mit XPS-Daten zeigte sich, daß der Kurvenverlauf der TGA im Bereich 600°C bis 800°C empfindlich auf das Ausmaß der Oberflächenchlorierung anspricht und ein einfaches analytisches Verfahren zur Erkennung dieses Effektes darstellt.

Lösungsmittelbehandlung

Überraschenderweise erwiesen sich sowohl aus S40-Flocken als besonders auch aus AF-Graphit hergestellte GICs als äusserst empfindlich gegen Behandlung mit Lösungsmitteln wie Methylenchlorid, Diethylether oder Methanol, alle Lösungsmittel waren von Uvasol-Qualität und frisch geöffnet. Ein typisches Röntgen-Diffraktogramm zeigt Abb.10, neben kaum mehr nachweisbaren (001)-Reflexen liegen nur $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

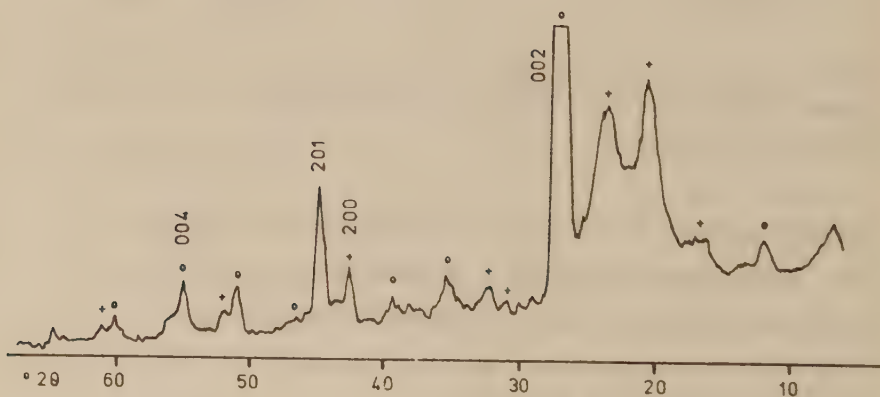


Abb.10 Veränderung einer AF / FeCl_3 -GIC (Präp. 2) nach 5 min Kontakt mit Methylenchlorid (Uvasol). Neben kaum noch identifizierbarer Ausgangsverbindung (Tabelle 2) liegt nun fehlgeordneter Graphit und $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (+) sowie FeOCl (o) vor. Zur Identifikation vergl. Fußnoten Tabelle 2.

(Reduktion!) und FeOCl , sowie in c-Richtung stark fehlgeordneter Graphit vor. Die Elementaranalyse solcher Proben (Tabelle 1) verstärkt den Eindruck, daß die Behandlung von GICs mit als inert geltenden Lösungsmitteln unter allen Umständen vermieden werden sollte. Die Ähnlichkeit der erhaltenen Diffraktogramme mit denen, die nach thermischer Exfoliation [38] erhalten wurden, deutet wiederum auf die Anwesenheit nicht zu vernachlässigender Mengen an co-intercalierten Gasen hin. Es sei hier angemerkt, daß dieses Gas, falls es sich z.B. um Cl_2 handelt, nicht notwendigerweise zum analytisch bestimmten Cl^- -Gehalt der Probe beitragen muß, da es zum Beispiel unter den oxidierenden Bedingungen der Na_2O_2 -Schmelze nicht in Chlorid übergeführt wird.

Vakuumbehandlung

Ein Teil der Probe AF / FeCl_3 (Präp. 2) wurde während sieben Tagen unter einem Vakuum von 10^{-3} Pa auf 80°C erwärmt. Das Mössbauerspektrum der Probe war praktisch unverändert gegenüber der Ausgangsverbindung [32], mit XRD hingegen konnte wiederum ein deutlicher gradueller Abbau der Stapelordnung innerhalb etwa 10 Std. festgestellt werden. Dazu wurde eine Probe in der Hochtemperaturkammer unter identischen Bedingungen beobachtet, Ergebnisse sind in Abb.11 dargestellt. Der Winkelbereich $25^\circ < 2\theta < 30^\circ$ wurde wiederum gewählt um in kurzen Zeitabständen möglichst viel Information über Stufenumwandlung, Fehlordnung und das

eventuelle Auftauchen von geordnetem freiem Graphit zu erfahren:

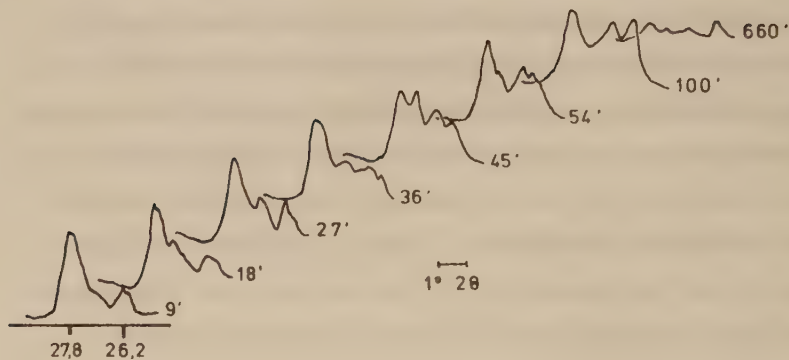


Abb.11 Röntgenprofile für AF / FeCl₃ (Präp. 2) im Bereich 25° - 30° 2θ während Erwärmung (80°C) im Vakuum (10⁻³ Pa); Zeiten in Minuten. Die markierten Winkellagen geben die Positionen für freien Graphit und die 1. Stufe der GIC an (die Winkellagen sind durch Dejustierung etwa 0.3° 2θ zu niedrig).

Ergebnisse einer Gewichtsverlustmessung und gleichzeitiger Elementaranalysen sind in Tabelle 5 aufgeführt. Bemerkenswerterweise sublimierte nur äusserst wenig FeCl₃ von der Probe ab. Offenbar geschieht folgendes: gleichzeitig mit dem Zusammenbruch der strukturellen Ordnung (dem eine Stufenumwandlung ähnlich wie oben beschrieben vorausgeht) verliert die Probe etwa 7% an Gewicht, und zwar mindestens teilweise durch Verlust von HCl/Cl₂, wie das veränderte Cl : Fe Verhältnis zeigt. Nach einer Woche war der absolute

Tabelle 5 Gewichtsverlust und Analysen von AF-FeCl₃, während Vakuumbehandlung bei 80°C

Zeit [Std.]	Gewichtsverlust [%]	Verhältnis Cl/Fe
0	0	3.02
1	4	2.98
12	7	2.93
24	8	2.92
36	8	2.90
72	9	2.90
96	9	2.90
120	9	2.89
144	9	2.89
168	9	2.89

Gehalt der Probe auf 59.8% FeCl_x gefallen (siehe auch Tabelle 1). Analog wie bei der Lagerung wird die GIC-Struktur durch thermische Desorption einer HCl/Cl₂-Schicht an der Oberfläche destabilisiert und die Strukturumwandlung beginnt: das Ausmaß der Gewichtsveränderung ist jedoch sicher zu hoch um nur von einer Oberflächenreaktion herzurühren, weshalb wohl der Verlust von co-intercaliertem HCl/Cl₂ die gesamte Inselstruktur [16] destabilisiert. Eine materielle De-Intercalation erfolgt wiederum nicht, da die beim Desorptionsprozess massierte Oberflächenchlorierung (siehe Kapitel 3) das Herausdiffundieren der FeCl_x-Einheiten verhindert.

Transmissions-Elektronenmikroskopie

Beugungsbilder: Photo 1 repräsentiert ein typisches [39] Beugungsbild, das die Struktur der GIC in der a - b Ebene zeigt (Elektronenstrahl entlang $[001]$). Das FeCl_3 -Teilgitter ist deutlich fehlgeordnet [40]. Als Ursache wird die Inkommensurabilität dieses Gitters mit dem des Graphit angenommen [2], allerdings könnte auch die zweidimensionale Inselstruktur selbst Ursache dieser Fehlordnung sein.

Bei allen Proben konnte ein ursächlicher Zusammenhang von erhöhter Fehlordnung sowohl in der a - b Ebene als auch längs 001 und Lagerung oder kurzem Kontakt der Probe mit Luft (bereits nach etwa 10 min) nachgewiesen werden. In Photo 2 ist der durch die erhöhte Stapelfehlordnung erwartete "001-Stab" [4,27] bildlich zu erkennen.

Hochaufgelöste Bilder regulärer Einlagerung, wie im Photo 3, waren selten und nur von frischen Proben zu erhalten. Wesentlich typischer sind Bilder, wie in Photo 4,5, auf denen unterschiedliche Stapelfolgen zu sehen sind. In Photo 3 und 5 sind die Strukturen, die weiter oben als "drei-dimensionale Inseln" bezeichnet wurden, entweder direkt oder durch den Kontrast, der durch die Punktfehler an der Insel- (Domänen-) Grenze hervorgerufen wird, deutlich zu erkennen.

Die Ursache der häufig beobachteten mixed-layer-Struktur der äussersten Teile einer Graphitflocke (nur diese sind für HTEM zugänglich) dürfte in einer nahezu unvermeidlichen Desorption von FeCl_3 und/oder einem Gleichgewicht zwischen den beobachteten Strukturen und freien (2-dimen-

sionalen) FeCl_3 -Einheiten liegen. Die FeCl_3 -Einheiten, die zum Teil epitaktisch an den Prismenflächen der Graphitflocke angewachsen sind (Photos 4,5,6 Pfeile) heben sich in den Bildern deutlich von den GICs oder freiem Graphit durch ihre Gitterlinien im Abstand 0.58 nm ab.

Weiterhin zeigen die Photos 5,6 FeCl_3 auf den Basisflächen der Graphitflocken und zwar in Photo 5 durch das hexagonale Netz, das den Fe-Punktlagen in der FeCl_3 -Struktur entspricht, und in Photo 6 durch die Gitterlinien von kleineren Kristallen von FeCl_3 , die (mit ihrer c-Achse senkrecht zur Graphit-c-Achse) auf den Basisflächen liegen.

Obwohl bei der Interpretation solcher HTEM Bilder u.a. wegen des untypischen Bereichs, den sie erfassen, Vorsicht geboten ist, erscheinen folgende Schlußfolgerungen berechtigt:

- a) die gesamte Oberfläche der GIC ist von einer dünnen FeCl_3 - "Schicht" bedeckt. Solch eine Schicht wurde bereits mit LEED nachgewiesen [41], in einem Modell für den Mechanismus der Einlagerungsreaktion wurde sie auch gefordert [42];
- b) die in Lit. [43] beschriebenen kinetischen Untersuchungen werden in ihrem Ergebnis durch das tatsächlich sichtbare epitaktische Aufwachsen der FeCl_3 -Schichten auf die Prismenfläche des Graphits unterstützt. Weiterhin sind diese Kristalle Hinweise auf das tatsächliche Funktionieren des in [1,22] vorgeschlagenen Mechanismus der "Selbststabilisierung einer GIC": durch Desorption kleinster Mengen FeCl_3 aus den Randzonen einer Graphitflocke soll der überwiegende Rest (von einer chlorierten Kohlenstoffhülle) eingeschlossen und gegen

Zerstörung geschützt sein. Darauf wurde bereits mehrfach, z.B. bei der Diskussion der Vakuumbehandlung hingewiesen, und in der Tat wurden an dieser Probe nur HTEM Bilder von Graphit beobachtet, obwohl das Beugungsbild einer größeren Fläche klar (fehlgeordnete) Intercalation nachwies.

Alle länger der Luft ausgesetzten Proben lieferten HTEM- und Beugungsbilder ausschließlich von freiem Graphit. Es wurden keinerlei Zeichen von Restverbindungen festgestellt.

Eisen(II)-chlorid-Graphit

Obwohl eine Menge verschiedener Reduktionsmittel für FeCl_2 -Graphit beschrieben wurden [9,24], die möglicherweise verschiedene Eigenschaften der Produkte bedingen, wurde hier nur das für diesen Fall sauberste Reduktionsmittel, H_2 , verwendet, um die Proben nicht durch Verunreinigungen zu komplizieren.

Chemische Analysen

Tabelle 6 bringt Probendarstellung[44], Identifizierung und elementaranalytische Daten von typischen FeCl_2 -Graphitverbindungen. Offensichtlich sind die AF-Proben, die aus Lösung dargestellt wurden, wesentlich empfindlicher für thermische Auslagerung während der Reduktion (Proben 5,6) als die konventionell hergestellten AF / FeCl_2 -GICs.

Weiterhin genügt für die ersteren eine Reduktionstemperatur von 250°C um reine FeCl_2 -Graphite zu erhalten, die

Tabelle 6 Elementaranalysen für FeCl₃-Graphite

Ausgangs- FeCl ₃ , GIC	Reduktions- methode	Proben Nr.	Behandlung	%Fe	%Cl	%Metall- halogenide	Verhältnis Cl/Fe
AF (Gasphase)	H ₂ , 350°C	<u>5</u>	frisch	26.6	35.3	61.9	2.06
AF (Lösung)	H ₂ , 350°C	<u>6</u>	frisch 1 Woche an Luft 4 Wochen an Luft	15.2 13.2 12.1	20.4 17.8 13.4	35.6 31.0 25.5	2.12 2.13 1.75
AF (Lösung)	H ₂ , 250°C	<u>7</u>	frisch 4 Wochen an Luft	26.5 19.4	34.9 26.8	61.4 46.2	2.07 2.17
S40 (Gasphase)	H ₂ , 350°C	<u>8</u>	frisch 4 Wochen an Luft mit 6n HCl ge- waschen	18.0 15.6 17.6	29.4 22.9 28.6	47.4 38.5 46.2	2.46 2.31 2.56

letzteren dagegen werden bei 250°C praktisch überhaupt nicht verändert. Typischerweise verloren wieder alle Proben eingelagertes Metallhalogenid sobald sie der Luft ausgesetzt wurden. Wie aus genaueren Untersuchungen (siehe unten) hervorgeht, nehmen die Proben zuerst Wasser auf und geben dann HCl ab unter Bildung von Oxichloridphasen.

Röntgenbeugung

Einige charakteristische Ergebnisse sind in Tabelle 7 aufgeführt; wie schon aus den analytischen Daten ersichtlich, bestimmt die Reduktionstemperatur, welche Stufe der neuen FeCl₂-GIC gebildet wird: Probe 7, bei 250°C reduziert, ist eine fast reine 1.Stufe (Spuren von 2.Stufe verraten sich durch Reflexe nahe (002) und (003) in Abb.12a), während Reduktion bei 350°C zu einer 2.Stufe (Probe 6, Abb.12b) mit Spuren einer 3.Stufe führt.

Schnellere Heizraten oder höhere Temperaturen führten zu schlecht geordneten Verbindungen mit geringen Metallhalogenid-Gehalten und Diffraktogrammen von freiem Graphit.

Alle FeCl₂-GICs waren unter Schutzgas stabil und veränderten auch ihre kristalline Ordnung nicht. Nach Waschen mit 6 n HCl verminderte sich der Gehalt an Eisenchlorid der GIC deutlich, und zwar nicht nur am Rand [1], sondern in der gesamten Flocke, wie der Übergang von zweiter zu dritter Stufe bewies.

Bemerkenswert ist, daß dieser Effekt bei einer großflockigen S40-Probe auftrat, allgemein scheint der Einfluß

Tabelle 7 Ergebnisse der XRD für Eisen(II)chlorid GICs a)

Proben Nr.	Behandlung	Stufe 1	Stufe 2	Stufe 3	kristalline Nebenprodukte
6 =	4 Tage in Ar	---	1270	1624	$\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	7 Tage an Luft	---	----	1635	$\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $-\text{FeO}(\text{OH})$
	30 Tage an Luft	---	----	----	$\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeO}(\text{OH}) \text{Cl}_{1-y}^1$ b)
7 =	frisch	951	1268 c)	----	FeCl_2
8 =	7 Tage gelagert	---	1273	1617	keine
	55 Tage an Luft	937 d)	1271	----	anwesend, nicht identifizierbar
	gewaschen mit 6N HCl	---	----	1601	keine

a) Alle I_c Werte in μm

b) JCPDS Nr. 13-88

c) nur in Spuren anwesend

d) keine Einlagerungsverbindung, ein Eisenoxichlorid, ^c siehe Text

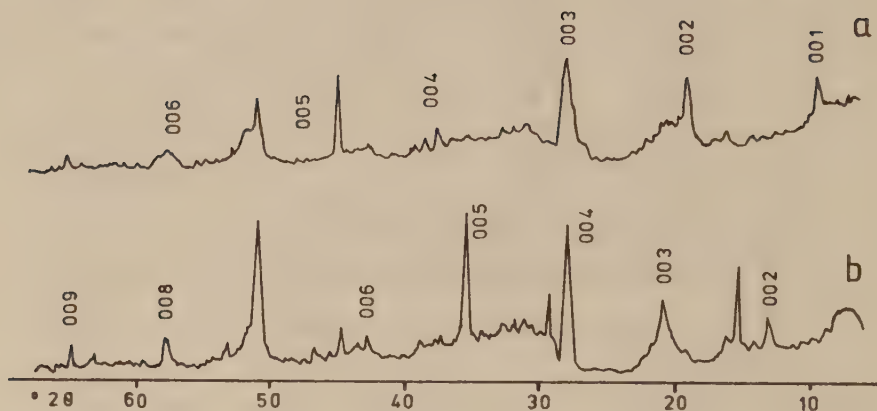


Abb.12 Diffraktogramme für FeCl_2 -Graphite: a) Präp. 7, hauptsächlich 1.Stufe; b) Präp. 6, hauptsächlich 2.Stufe; Daten und Identifizierung von kristallinen Nebenprodukten sind in Tabelle 7 aufgeführt.

der Teilchengröße auf die Eigenschaften von FeCl_2 -GICs geringer zu sein als bei Fe(III) -chlorid-Graphiten.

Bei Luftzutritt treten in allen Proben die gleichen massiven Veränderungen ein, lediglich die Zeitskala ist für verschiedene Graphite etwas unterschiedlich. Der wichtigste Unterschied zu den Vorgängen bei FeCl_3 -GICs ist das Fehlen jeglicher (001)-Reflexe für freien Graphit; offenbar erzeugt die Hochtemperaturbehandlung der GICs viele Kristallbaufehler im Graphit, die erst nach De-Intercalation sichtbar werden und zu einer turbostratischen Struktur von auch zwei-dimensional fehlgeordneten Kohlenstoffschichten führen.

Diese Veränderungen führen in einer ersten, sehr schnellen

Phase zur völligen materiellen De-Intercalation, die zweite Phase ist von der Umwandlung des primär gebildeten kristallinen $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in höhere Hydrate gekennzeichnet, im dritten Schritt schließlich wird nach Oxidation mit Luftsauerstoff nichtstöchiometrisches Eisenoxihydrat gebildet.

Der erste Schritt wurde durch Verfolgung der Reflexintensität des (002)-Reflexes der ersten Stufe in Probe 5 (andere AF-Proben ergaben exakt die gleichen Werte!) (Abb.13a) und gleichzeitige Messung der Intensität für einen benachbarten Reflex ($16^\circ 2\theta$; Cu K_α) der Phase $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Abb.13b) genauer verfolgt. Offenbar ist die Auslagerung und Hydratation des FeCl_2 direkt miteinander gekoppelt, wie die Ähnlichkeit der Zeitgesetze zeigt.

Wegen der extremen Luftempfindlichkeit dieser Proben war es unmöglich, eine teilweise Hydratation vor der eigentlichen Reaktion zu vermeiden (siehe Abb.13b/1). Die vollständige Auslagerung wird erst nach sehr langer Zeit (20 h) erreicht, und das nur für AF-Proben; S40-GICs bilden wieder Einschlussverbindungen nach etwa 85% Auslagerung.

Der zweite Schritt der fortschreitenden Hydratation wurde durch Verfolgung der Gewichtszunahme der Probe untersucht. Abb.14 wurde mit jeweils einer 2.Stufe AF / FeCl_2 -GIC (a) und S40 / FeCl_2 -GIC (b) gewonnen. Diese Kurven sind sehr gut reproduzierbar und sind unabhängig - ebenso wie die Intensitätskurven der Röntgenreflexe in Phase 1 - von der Darstellungsart und Vorgeschichte der Probe, werden aber allgemein flacher für zunehmende Reduktionstemperaturen.

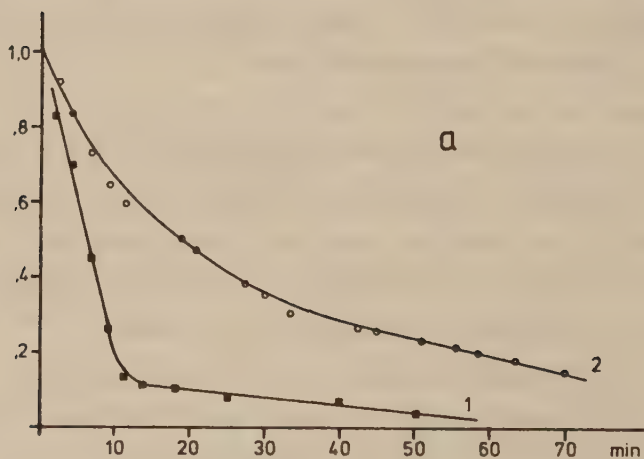
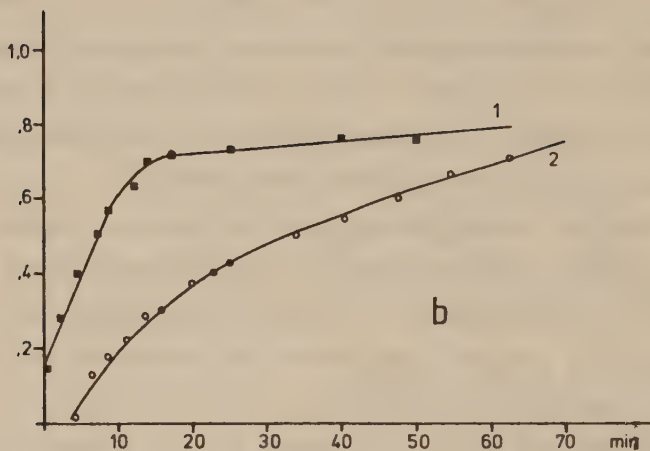


Abb.13 Die erste Phase der Auslagerung bei FeCl_2 -GICs (AF / FeCl_2 Präp. 7) an Luft: (1) 9 mg Substanz, (2) 60 mg Substanz (siehe experimenteller Teil); a) Abnahme des (002)-Reflexes für die erste Stufe, b) Zunahme eines Reflexes für $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei etwa $16^\circ 2\theta$ Cu K_α .

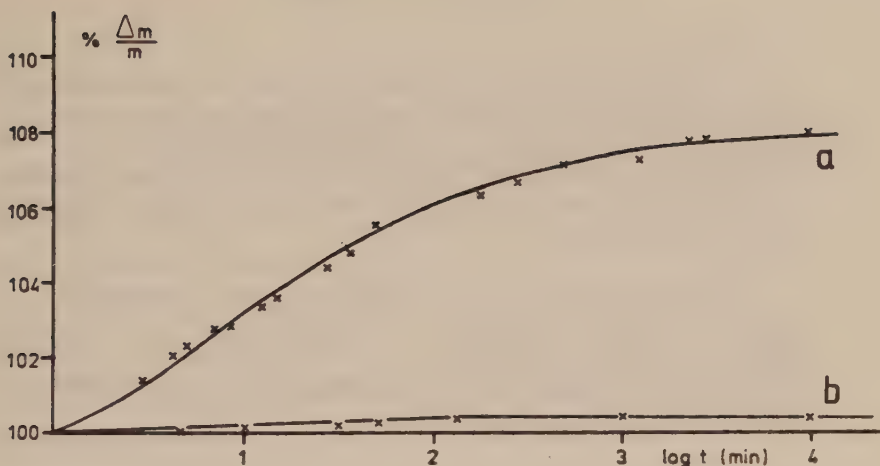


Abb. 14 Gewichtszunahme als Funktion der Dauer des Luftzutritts für FeCl_2 -GICs: a) 2. Stufe AF-GIC (6), b) 2. Stufe S40-GIC (8).

Die S40-Probe blieb innerhalb einer Woche nahezu unverändert, nach 8 Wochen an Luft war eine neue kristalline Phase eines Eisenoxichlorids entstanden: XRD ergab eine (001)-Serie mit einem c-Wert von 937 pm, der wohl schwerlich einer 1. Stufe einer GIC zuzuordnen ist.

Für die AF-Probe wurde eine Gewichtszunahme von etwa 8% in einer Woche registriert, ein Wert, der der vollständigen Umwandlung des vorhandenen FeCl_2 (35 Gew.%) in das Dihydrat entspricht. Das Pulverdiffraktogramm nach 7 Tagen, etwa am Ende der zweiten Periode, ist in Abb. 15a dargestellt. Das komplizierte Bild entsteht durch die gleichzeitige Anwesenheit von drei kristallinen Phasen: a) $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, b) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, c) $\gamma\text{-FeO(OH)}$ und/oder $\text{FeO(OH)}_{\text{yCl}_{1-\text{y}}}$ [45].

Die Anwesenheit der Oxidationsprodukte von FeCl_2 , die wegen der Ähnlichkeit der intensiven Reflexe nicht sicher unterscheidbar sind, legt es nahe, die Gewichtszunahme

(Abb.14) als die Überlagerung zweier Prozesse anzusehen:

- a) schnelle Gewichtszunahme durch Wasseraufnahme;
- b) langsame Gewichtsabnahme durch HCl-Verlust als Folge der Oxidation des Fe(II).

Für FeCl_3 -GICs, die viel schneller das nichtstöchiometrische Oxichlorid bilden (siehe Tabelle 2), wurden in der Tat Gewichtsänderungen mit einem Maximum und anschließendem absoluten Gewichtsverlust bestimmt.

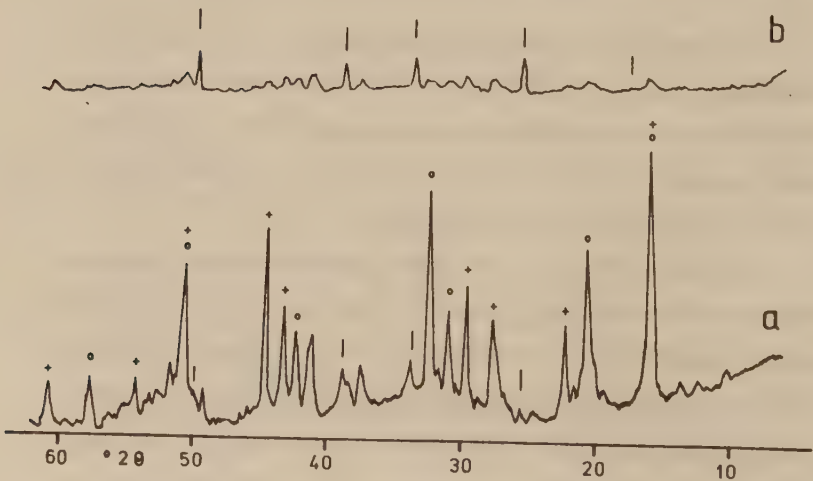


Abb.15 Diffraktogramme der Probe 6 AF / FeCl_2 nach Luftzutritt: a) 1 Woche an Luft, b) 32 Tage an Luft. Die kristallinen Phasen sind: $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (o), $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (+), $\gamma\text{-FeO(OH)}$ (-) und/oder $\text{FeO(OH)}_y\text{Cl}_{1-y}$ (••). Man beachte das völlige Fehlen der Graphitreflexe.

Erwähnenswert ist die gute quantitative Übereinstimmung für den Grad der Hydratation nach einer Stunde von etwa 0.8, der sowohl aus der XRD-Kurve (Abb.13) als auch aus der Gewichtszunahme (Abb.14) folgt und das Bild einer einstufigen De-Intercalation unterstützt.

Die dritte Phase der De-Intercalation führt zu schlecht-kristallinen Materialien wie in Abb.15b gezeigt. Die kleinen Reflexe gehören wahrscheinlich zu dem nichtstöchiometrischen Oxichlorid.

Mössbauer-Spektroskopie

Alle Spektren bestanden aus mehreren Fe(II)-Dubletts, einige Daten sind in Tabelle 8 zusammengestellt. Zum Vergleich sind die aus der Literatur bekannten Werte in Tabelle 9 aufgeführt. Grundsätzlich sind die Spektren von aus AF und aus S40 hergestellten Präparaten unterschiedlich, aber jeweils sehr gut (besser als die der FeCl₃-GICs) reproduzierbar.

Im eingelagerten Zustand enthalten alle S40-Proben Fe(II) und Fe(III), ein Zeichen, daß in den großen Flocken die Reduktion auch nach auf 24 Std. verlängerter Reduktionszeit unvollständig bleibt. Möglicherweise führt die gleichzeitige Anwesenheit von Fe(II) und Fe(III) zu den verschiedenen nebeneinander vorliegenden Stufen in den XRD-Daten (Beispiel: Probe 8 in Tabelle 7).

Die Mössbauerparameter einer Fe(II)-Spezies (A) stimmen mit den allgemein gefundenen Werten überein, während Spezies (B) ausserhalb der experimentellen Fehler eine neue Phase dar-

Tabelle 8 Mössbauer Ergebnisse für einige FeCl_2 GIC's

Proben Nr.	Behandlung	Spezies	I.S. [mms^{-1}]	Q.S. [mms^{-1}]	Linien- breite [mms^{-1}]	relative Fläche
8	frisch	A	1.04 (02)	0.76 (01)	0.32 (01)	0.43
		B	1.00 (02)	1.74 (02)	0.36 (02)	0.44
		Fe^{3+}	0.46 (02)	—	0.28 (02)	0.13
6	4 Monate an Luft	A	1.05 (02)	0.75 (01)	0.30 (01)	0.37
		B	0.99 (02)	1.82 (02)	0.32 (02)	0.24
		Fe^{3+} a)	0.42 (04)	—	0.40 (04)	0.39
	frisch	A	1.04 (02)	0.77 (02)	0.38 (02)	0.52
		B	1.07 (02)	1.64 (03)	0.45 (04)	0.25
		C	1.15 (02)	2.32 (03)	0.35 (02)	0.23
	2 Tage an Luft	A	1.04 (01)	0.77 (01)	0.32 (01)	0.42
		B	1.07 (01)	1.60 (01)	0.28 (02)	0.18
		C	1.16 (01)	2.33 (01)	0.27 (01)	0.41
	15 Tage an Luft	A	1.04 (02)	0.80 (02)	0.28 (02)	0.25
		B	1.08 (02)	1.58 (02)	0.21 (02)	0.10
		C	1.14 (02)	2.27 (02)	0.24 (02)	0.15
		D	1.22 (01)	2.98 (01)	0.29 (01)	0.49
	40 Tage an Luft	A	1.03 (02)	0.86 (02)	0.35 b)	0.21
		B	1.05 (03)	1.61 (03)	0.35 b)	0.14
		C	1.11 (02)	2.46 (02)	0.36 b)	0.10
		D	1.17 (03)	3.07 (03)	0.35 b)	0.07
		E c)	0.39 (01)	0.69 (01)	0.35 b)	0.48

a) außerhalb des GIC vorhanden; b) fixierte Breite; c) nach fünf Monaten ist das Fe(III) -oxihalogenid die vorherrschende Spezies (92%)

stellt, die auf eine fehlgeordnete Vorstufe von kristallinem FeCl_2 zurückgeführt wird.

Unter der Einwirkung von Luft traten innerhalb einiger Wochen nur kleine Veränderungen auf, nach 4 Monaten jedoch war neben den zwei Dubletts der GIC (etwa 50% des Gesamtspektrums) ein massives neues Fe(III) -Singulett im Spektrum zu sehen; die Isomerieverschiebung von 0.42 mms^{-1} und die hohe Linienbreite sowie die Tatsache, daß eine kurze Behandlung der Probe in $6n \text{ HCl}$ diese Spezies völlig entfernte, deuten darauf hin, daß es sich um das im Röntgendiffraktogramm erkennbare Eisenoxihydrat handelt.

Die typischen Veränderungen der Spektren von AF / FeCl_2 -GICs sind in Abb.16 dargestellt und lassen sich folgendermaßen deuten:

Die Dubletts A und B der Spektren gehören zu zwei Sorten von intercaliertem FeCl_2 (siehe Tabelle 8 und 9). Unter Verwendung einer in-situ-Zelle, die die Reduktion von FeCl_2 -GICs während eines Mössbauerexperiments erlaubt, gelang es, Proben mit nur diesen zwei Linienpaaren darzustellen. Alle anderen Proben enthielten, wie auch die meisten Literaturspektren [46,47] wechselnde Mengen an $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Dublett C, [49]), was wiederum die hohe Empfindlichkeit dieser GICs unterstreicht.

Bei fortgesetztem Luftzutritt bildet sich $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Dublett D, [49]) das zusammen mit Dublett C - auf Kosten der Dubletts A und B - an Intensität zunimmt, wodurch sowohl die XRD-Daten bestätigt werden als auch direkt nachweisbar ist, daß die Dubletts A und B dem intercalierten Zustand

Tabelle 9 Mössbauer Parameter für FeCl_2 -Graphite ^{†)}

Probe	I.S. ₁	Q.S. ₁	I.S. ₂	Q.S. ₂	I.S. ₃	Q.S. ₃	Referenz
$\text{C}_{4.7}\text{FeCl}_{1.97}$	1.07	0.84	-	-	1.15	2.38	[46]
$\text{C}_{9.3}\text{FeCl}_{1.94}$	1.07	0.79	1.04	1.58	1.14	2.30	[46]
$\text{C}_{12}\text{FeCl}_3$ bei 400 K	1.07	0.79	1.11	1.68	-	-	[37]
$\text{C}_{12}\text{FeCl}_2$	1.15	0.83	1.12	1.63	-	-	[9]
40% FeCl_2 in Graphit	1.08	0.90	1.08	1.89	-	-	[47]
C_xFeCl_2	-	-	1.29	1.51	1.37	2.44	[10]
49.8% FeCl_2 in Graphit	1.09	0.79	1.09	1.60	-	-	[33]
$\text{C}_{12}\text{FeCl}_2$	1.11	0.84	1.09	1.74	-	-	[33]
C_7FeCl_2	1.12	0.81	1.10	1.63	-	-	[48]
FeCl_2	1.08	0.80	-	-	-	-	

^{†)} wenn nicht anders vermerkt alle Werte in mms^{-1} bei 300 K

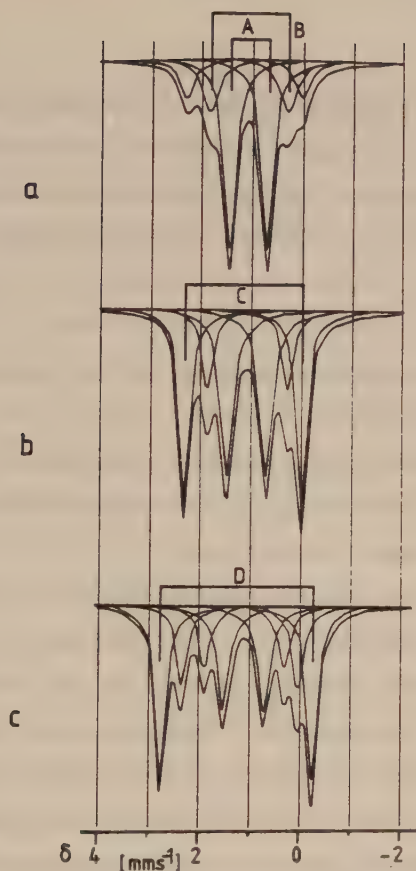


Abb.16 Typische Serie von Mössbauerspektren für AF / FeCl_2 -GICs (Präp. 6) während fortgesetztem Luftzutritt a) unter Argon gelagert, b) nach zwei Tagen an Luft, c) nach 15 Tagen an Luft. Die Dubletts A,B gehören zur Einlagerung, die Dubletts C,D stammen von $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

zuzuordnen sind. Das am Ende der zweiten Phase gebildete nichtstöchiometrische Eisenoxichlorid tritt im Mössbauer-spektrum als weiteres Dublett (E) mit Parametern von $\delta = 0.39 \text{ mms}^{-1}$ und $\Delta = 0.69 \text{ mms}^{-1}$ auf. Die Zuordnung erfolgte durch eine Kontrollsynthese dieser Verbindung, die in ihrem Pulverdiffraktogramm genau die mit einem (•) in Abb.15a ge-

kennzeichneten Reflexe aufwies: in eine 0.5 molare FeCl_2 -Lösung wurde bei gleichzeitigem Durchleiten eines kräftigen Luftstroms langsam 0.01n KOH getropft und der feinteilige ockerfarbige Niederschlag bei 120°C an Luft getrocknet. Die Mössbauer-Parameter dieser Verbindung sind $\delta = 0.38 \text{ mms}^{-1}$ und $\Delta = 0.70 \text{ mms}^{-1}$.

Die Mössbauer-Messungen lassen sich zu den folgenden drei Ergebnissen zusammenfassen:

- a) in Fe(II) -GICs ist kein charge-transfer vom Graphit auf das Metallhalogenid [10] nachweisbar (kein Isomerieshift für Dubletts A,B gegenüber freiem FeCl_2);
- b) die Reaktionsfolge bei der Auslagerung wie sie mit XRD und Gewichtsänderung bestimmt wurde, wird bestätigt;
- c) die relativen Intensitätsänderungen der Dubletts A-D lassen folgende neue Interpretation der Spektren von FeCl_2 -GICs zu: im Gegensatz zur Hypothese [10], nach der Dublett A der Intercalation und Dublett B einer Oberflächenspezies zuzuordnen sei, müssen wohl beide Dubletts zwei verschiedenen Sorten Fe-Kernen im intercalierten Zustand zugeordnet werden; sie sind eine direkte Konsequenz der beiden Spezies in der Fe(III) -Ausgangsverbindung und haben auch eine ähnliche Erklärung (siehe unten). Die Annahme einer Oberflächenverbindung scheint nach folgender Überlegung nicht stichhaltig: wie die Experimente an Luft gezeigt haben, ist FeCl_2 eine äußerst hygroskopische Substanz. Läge nur ein Teil des FeCl_2 (etwa 50% des Gesamtgehalts) als eine Oberflächenspezies vor, so würde dieses bei der Anwesenheit von Feuchtigkeit (auch in [10] festgestellt) wohl viel schneller zu $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

(Dublett C) abreagieren als die eingelagerte Substanz. Die Abnahme der Intensität von Dublett A und B erfolgt jedoch simultan (wie auch in [50] festgestellt wurde), was stark darauf hindeutet, daß beide Spezies eingelagert vorliegen.

Eine neuere Mössbauer-spektroskopische Untersuchung von auf Graphitfolie adsorbiertem FeCl_2 , [49] ergab die gleiche Doppeldublett-Struktur wie hier (A und B). Das relative Intensitätsverhältnis der beiden Komponenten hängt nur vom Bedeckungsgrad der Graphitfolie ab.

Beschreibt man FeCl_2 -GICs als Stapel von Graphitschichten mit adsorbiertem FeCl_2 , so ist das Intensitätsverhältnis von A zu B ein Maß für die Oberflächenbedeckung oder den Füllfaktor der GIC. Dieser wiederum dürfte von der Größenverteilung der zweidimensionalen FeCl_2 -Inseln wesentlich abhängen, woraus sich die gleiche Hypothese wie für die FeCl_3 -GICs ableiten lässt, daß die beiden Spezies bestimmte Bereiche dieser Inseln darstellen. Ebenso erklärt das Bild der unterschiedlich großen Inseln die Winkelabhängigkeit der Intensität, die [10] zur Annahme der Oberflächenverbindung führte (es liegt gewissermaßen eine "innere Oberflächenverbindung" vor).

Transmissions-Elektronenmikroskopie

Photo 7 zeigt ein typisches Beugungsbild von FeCl_2 -Graphit für die a - b Ebene. Auffällig sind wiederum die verbreiterten Reflexe des FeCl_2 -Teilgitters, die auf beträcht-

liche Fehlordnung in der Orientierung von FeCl_2 und Graphitteilgitter (inkommensurable Strukturen) hinweisen, obwohl eine gewisse Vorzugsorientierung durch eine Drehung der beiden Teilgitter um $\pm 30^\circ$ vorzuherrschen scheint.

In den hochaufgelösten Bildern erscheint hauptsächlich die zweite Stufe (Photo 8), wenngleich auch - in allgemeiner Übereinstimmung mit XRD - einige Stapelfolgen der ersten und dritten Stufe zu sehen sind. Bemerkenswert unterschiedlich groß sind die Perfektionsbereiche, das heißt sind die Größen der drei-dimensionalen Inseln: während Photo 8 einen sehr großen homogenen Bereich zeigt, erkennt man in Photo 9 das Nebeneinander von kleinen Inseln [52] der Stufen 1 - 3; beide Bilder sind jeweils für die Hälfte aller betrachteten Stellen (über 200 Stellen in 84 Photos) typisch.

Bemerkenswert unterschiedlich sind die Ergebnisse von XRD und HTEM für Proben, die der Luft ausgesetzt waren: Photo 10 stammt von dem Material, das das Diffraktogramm von Abb.15a lieferte; deutlich ist eine Einlagerung (Stufen 3 - 5) noch zu erkennen und das Beugungsbild eines größeren Ausschnitts (Photo 11) lässt in c-Richtung (001)-Reflexe sowohl von Graphit als auch von Einlagerungsverbindungen erkennen. Überraschenderweise ist diese Restintercalation (siehe auch Abb.13a) nicht im Inneren der AF-Teilchen, sondern am Rand der Prismenflächen gewissermaßen als Relikt der ehemaligen GIC zu finden. Auch hier dürfte irreversible Chlorierung zur Stabilisierung dieser Strukturen wichtig sein.

Der Prozess der Diffusion aus den Graphitteilchen an

die Oberfläche konnte an einer Probe, die 5 Tage der Luft ausgesetzt war, direkt sichtbar gemacht werden. Die Photos 12 und 13 zeigen kleine Kristallite, die aus dem Graphit herauswandern. Ihre Identifikation als FeCl_2 geschah durch Beugung und energiedispersive Röntgenanalyse. Photo 13 verdeutlicht, wie das herausdiffundierte FeCl_2 langsam die Oberfläche bedeckt (das wahrscheinlich vorliegende Hydrat $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ konnte nicht sicher durch Beugung nachgewiesen werden).

Der wesentlich höhere Dampfdruck von FeCl_2 (Basisdruck im EM. 10^{-7} Pa) verhinderte wohl die Beobachtung des gleichen Vorgangs in diesen GICs.

Daß XRD und TEM unterschiedliche Resultate liefern, ist eine Eigenschaft der FeCl_2 -GICs; üblicherweise sind Auslagerungsprodukte von FeCl_2 -GICs oder Br_2 -GICs mit beiden Techniken gut und übereinstimmend charakterisierbar (siehe oben und [51]).

Die hier festgestellte Eigenheit wird auf die unüblich großen mechanischen Belastungen der GIC während der Reduktion bei ca. 350°C , die mit der Entwicklung von HCl -Gas verbunden ist, zurückgeführt. Punktdefekte in den Graphitschichten (vorhanden und durch die Einlagerung von FeCl_2 induziert) werden unter diesen Bedingungen wohl zu Bruchstellen und nach der Auslagerung der als "Abstandshalter" dienenden FeCl_2 -Inseln bleibt eine turbostratische Ansammlung von Bruchstücken ehemals großer Graphitschichten zurück.

Zusammenfassende Diskussion

Als erstes sollen die Ergebnisse dieser Untersuchung in Bezug auf die Handhabung von Eisenchlorid-GICs klar herausgestellt werden. Grundsätzlich sind alle Eisenchlorid-GICs luftempfindlich und können auch nicht für kurze Zeit an Luft gehandhabt werden, ohne daß Veränderungen mindestens an der Oberfläche geschehen. FeCl_3 -GICs können nicht einmal unter Inertgas gelagert werden ohne daß Veränderungen auftreten.

Teilchengröße und Darstellungsverfahren bestimmen die Zeitskala innerhalb derer für FeCl_2 -GICs und für FeCl_3 -GICs unterschiedliche Prozesse ablaufen.

Oberflächendesorptionsprozesse und die Größe der Domänen in einer gegebenen Präparation dürften die entscheidenden Größen in der Kontrolle der Auslagerungsprozesse sein (siehe unten). Abb.17 gibt eine Zusammenfassung der Ereignisse.

Jede Temperaturbehandlung im Vakuum führt zu einer "Versiegelung" der Oberfläche durch chlorierte Kohlenstoffschichten.

Jeder Kontakt von Eisenchloridgraphit mit angeblich inerten Lösungsmitteln verändert die Zusammensetzung und die elektronischen Eigenschaften einer Probe.

Die häufig angewandte "stripping"-Technik von aus HOPG hergestellten Proben scheint zumindest fragwürdig. Dies gilt auch für verschiedene bis heute verwendete Verfahren zum Waschen von GICs, die zumindest die oberflächennahen Bereiche der Graphitverbindung verändern. Obwohl dieser Effekt be-

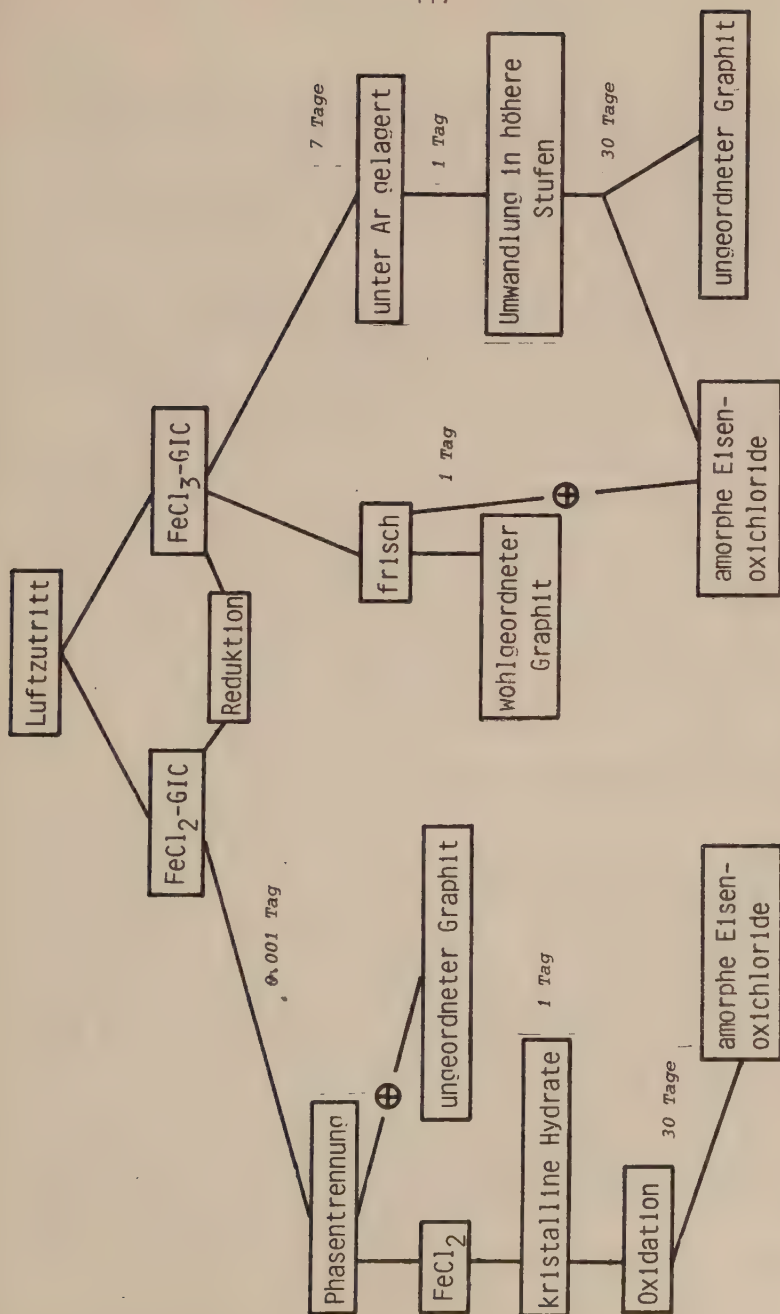


Abb.17 Schematische Übersicht der Reaktionswege, die in dieser Untersuchung für die Veränderungen von Eisenchlorid-graphit an Luft festgestellt wurden. Die Zeitangaben gelten für AF-Proben, bei aus S40 hergestellten Präparaten ist eine Größenordnungsmäßig 5 mal längere Zeit anzusetzen.

reits sehr früh beschrieben wurde [1], werden die Proben bis heute durchwegs [53] gewaschen.

Von mehr grundlegender Bedeutung erscheinen weitere Schlußfolgerungen:

Die Auslagerungsreaktion lässt sich offenbar in zwei Teilschritte zerlegen, die sowohl sequentiell (FeCl_3 -GICs) wie parallel (FeCl_2 -GICs) ablaufen können; diese sind der Verlust der für eine GIC typischen strukturellen Ordnung und die Bildung räumlich getrennter Phasen aus den Bestandteilen der GIC. Unterschiedliche Untersuchungsmethoden sind für beide Vorgänge unterschiedlich empfindlich, woraus sich viele der scheinbaren Widersprüche der Literatur erklären.

Weiterhin scheint es bemerkenswert, daß der Prozess der Auslagerung im System Eisenchlorid-Graphit nicht nur thermisch induziert wird, sondern auch bereits durch die Einwirkung von Luft oder inerten Lösungsmitteln bei Raumtemperatur, ohne daß dabei primär nennenswerte Solvatations- oder Oxidationsenergien, wie bei anderen GICs, frei werden. Dies beleuchtet deutlich die geringe chemische Wechselwirkung der Hauptmenge des Intercalates mit dem Wirtsgitter.

Schließlich konnte in dieser Untersuchung das Bild einer Mikrostruktur von Eisenchlorid-GICs aus zwei- und dreidimensionalen Inseln mehrfach verdeutlicht werden. Die bereits früher, durch Pulverdiffraktometrie, gewonnene Beschreibung dieser GICs als eine Domänenstruktur in drei Dimensionen [4, 52, 54] wurde voll bestätigt.

Eine Flocke Eisenchloridgraphit besteht aus Stapeln von Graphitschichten, die durch Punkt- und Gitterdefekte

getrennt sind. Zwischen jeweils mindestens zwei Kohlenstoffschichten sind zwei-dimensionale Aggregate von Eisenchlorid eingebaut. Es koexistieren regelmäßig eingelagerte Bereiche mit Gebieten starker Stapelfehlordnung, getrennt durch Zonen der "Durchdringung" verschiedener Stufen. Offensichtlich sind auch Hilfsstoffe aus der Synthese wie HCl/Cl_2 oder Lösungsmittel mit eingelagert.

Die Oberfläche der Flocke ist schließlich nach erfolgter Einlagerung durch irreversible Oxidation deutlich chloriert. Damit erscheinen theoretische Ansätze, die ein drei-dimensional-regelmäßiges, unendlich ausgedehntes Modell einer total reversiblen Einlagerungsreaktion benutzen, zumindest für den hier diskutierten Fall wohl sehr unrealistisch.

Die Grenzen der Gültigkeit der hier getroffenen Feststellungen liegen

- a) in der Verwendung von natürlichen Graphiten relativ kleiner Teilchengröße und
- b) in der begrenzten Zahl der nach verschiedenen Methoden dargestellten Verbindungen. Diese Arbeit charakterisierte eine Zahl von GICs für die folgende XPS-Untersuchung so genau als möglich und will nicht den Eisenchlorid-Graphit, der wohl nur als Substanzklasse und nicht als typische Verbindung existiert, quantitativ charakterisieren. Allerdings dürften die aufgefundenen Reaktionsschemata und die daraus abgeleiteten Regeln für die Handhabung allgemein, und auch für HOPG-Proben gültig sein.

Literaturverzeichnis

- [1] W.Rüdorff und H.Schulz; Z.Anorg.Allg.Chem., 245
121 (1940)
- [2] J.M.Cowley und J.A.Ibers; Acta Cryst., 9, 421 (1956)
- [3] A.Hérolde in: Intercalated Materials (Ed. F.Levy),
D.Reidel Pub. Holland 1979, p.323
- [4] D.Hohlwein und W.Metz; Z.Kristallogr., 139, 279 (1974)
- [5] J.J.Ritsko und E.J.Mele; Physica, 99, 425 (1980)
- [6] C.V.Berney und C.Underhill; Synth.Met.; 4, 71 (1981)
- [7] G.R.Millward, J.M.Thomas, W.Jones und R.Schlögl;
Inst.Phys.Conf.Ser.; 61, 399 (1981)
- [8] J.M.Thomas, G.R.Millward, R.Schlögl und H.P.Boehm;
Mat.Res.Bull.; 15, 671 (1980)
- [9] Yu.N.Novikov, M.E.Vol'pin, V.E.Prusakov, R.A.Stukan,
V.I.Gol'danskij, V.A.Semion und Yu.T.Struchkov;
Zh.Struktur.Khim., 11, 1039 (1970)
- [10] R.H.Herber und M.Katada; J.Inorg.Nucl.Chem., 41,
1097 (1979)
- [11] J.J.Ritsko und M.J.Rice; Phys.Rev.Lett., 42, 666 (1979)
- [12] G.K.Wertheim, P.M.Th.M.van Attekum, H.J.Guggenheim und
K.E.Clements; Solid State Comm., 32, 809 (1980)
- [13] R.Schlögl und H.P.Boehm; Extended Abstracts 14th Bienn.
Confer. Carbon, Penn. State 1979, p.108
- [14] G.O.Zimmermann, R.W.Holmes und G.Dresselhaus; Extended
Abstracts 15th Bienn. Confer. Carbon, Philadelphia 1981
- [15] S.A.Solin; Synth.Met., 3, 297 (1981)
- [16] W.Metz, B.Knörr und A.Tiefelsdorf; Reprints Carbon '80
3rd Int. Conference on Carbon, Baden-Baden 1980, p.116
- [17] F.Rousseaux, R.Vangelisti, M.Lelaurain, A.Hérolde,
A.Plancon, D.Tchoubar und C.Tchoubar; Extended Abstracts
15th Bienn. Confer. Carbon, Philadelphia 1981, p.381

- [18] L.Pietronero, S.Strässler, H.R.Zeller und M.J.Rice;
Physica B, 99, 499 (1980)
- [19] C.Underhill, S.Y.Leung, G.Dresselhaus und M.S.Dresselhaus;
Solid State Comm., 29, 769 (1979)
- [20] W.C.Forsman, D.E.Carl und T.Birchall; Extended Abstracts
15th Bienn. Confer. Carbon, Philadelphia 1981, p.356
- [21] L.Streifinger, H.P.Boehm, R.Schlögl und R.Pentenrieder;
Carbon, 17, 195 (1979)
- [22] R.Schlögl und H.P.Boehm; Extended Abstracts 15th Bienn.
Conference Carbon, Philadelphia 1981, p.371
- [23] J.G.Hooley und M.Bartlett; Carbon, 5, 417 (1967)
A.Hérolde; Bull.Chim.Soc.France, 999 (1955)
D.Hohlwein und W.Metz; Carbon, 13, 119 (1975)
- [24] E.Kikuchi, T.Ino und J.Morita; J.Catal., 57, 27 (1979)
Yu.S.Karimov, A.V.Zvarykina und Yu.N.Novikov; Soviet.
Phys.Solid State, 13, 2323 (1972)
- [25] J.M.Thomas, G.R.Millward, N.C.Davies und E.L.Evans;
J.Chem.Soc.Dalton Trans., 2443 (1976)
- [26] R.Wacknik, R.Vangelisti, E.McRae, A.Hérolde und F.L.Vogel;
Reprints Carbon '80 3rd Int. Carbon Conference, Baden-
Baden 1980, p.120
- [27] W.Metz und E.J.Schulze; Z.Kristallogr., 142, 409 (1975)
- [28] R.Schlögl, W.Jones und H.P.Boehm, to be published
- [29] J.G.Hooley; Carbon, 11, 225 (1973)
- [30] W.Metz und D.Hohlwein; Carbon, 13, 87 (1975)
- [31] J.G.Hooley, M.Bartlett, B.V.Liengme und J.R.Sams;
Carbon, 6, 681 (1968)
- [32] T.Tominaga, T.Sakai und T.Kimura; Bull.Chem.Soc.Japan,
49, 2755 (1976)
- [33] S.E.Millman, M.R.Corson und G.R.Hoy; Extended Abstracts
15th Bienn. Conference Carbon, Philadelphia 1981

- [34] M.J.Tricker, E.L.Evans, P.Cadman und N.C.Davies; Carbon, 12, 499 (1972)
- [35] N.N.Greenwood und T.C.Gibb; Mössbauer Spectroscopy, Chapman and Hall, London 1971, p.116 und 150 und Literaturangaben
- [36] C.Bordeleau und D.R.Wiles, Inorg.Chim.Acta., 41, 194 (1980)
- [37] F.D.Grigutsch, D.Hohlwein und A.Knappwost; Z.Phys.Chem., 65, 322 (1969)
- [38] R.E.Stevens, S.Ross und S.P.Wesson; Carbon, 11, 525 (1973)
- [39] R.Schlögl, P.Bowen, G.R.Millward, W.Jones und H.P.Boehm; J.Chem.Soc., Farad. Trans. I, 1983, in press
- [40] E.L.Evans und J.M.Thomas; J.Solid State Chem., 14, 99 (1975)
- [41] J.J.Lander und J.Morrison; Surf.Sci., 6, 1 (1967)
- [42] J.G.Hooley; Carbon, 11, 225 (1973)
Mat.Sci.Eng., 31, 17 (1977)
- [43] W.Metz und L.Siemsglüss; Carbon, 16, 225 (1978)
- [44] R.Schlögl und H.P.Boehm; Preprints Carbon '80 3rd Int. Carbon Conference, Baden-Baden 1980, p.89
- [45] Bernal, Dasgupta und Mackay; Clay Min.Bull., 4, 15 (1959), zitiert nach JCPDS Kartenummer 12-87
- [46] B.Pritzlaff und H.Stahl; Carbon, 15, 399 (1977)
- [47] R.A.Stukan, V.A.Prusakov, Yu.N.Novikov, M.E.Vol'pin und V.J.Gol'danskij; Zh.Strukt.Khim., 12, 622 (1971)
- [48] K.Ono, A.Ito und T.Fujita; J.Phys.Soc.Jap., 19, 2119 (1964)
- [49] N.N.Greenwood und T.C.Gibb; Mössbauer Spectroscopy, Chapman und Hall, London 1971, p.117 und Literaturangaben

- [50] H.S. Hechter, J.G. Dash, M. Morf, R. Ingalls und S. Bukshpan;
Phys.Rev.B, 14, 1876 (1976)
- [51] D.D.L.Chung; J.Electronic Mat., 7, 189 (1978)
- [52] W.Metz und L.Siemsglüss; Mat.Sci.Eng., 31, 119^o (1977)
- [53] E.Stumpp; Mat.Sci.Eng., 31, 53 (1977)
- [54] N.Daumas und A.Hérolde; C.R.Acad.Sci.Paris, C268, 373
(1969)

Kapitel 3

Mikrostruktur und Stabilität von Graphit-Eisenchlorid-

Verbindungen: XPS Untersuchungen

Zusammenfassung

Eine Reihe gut charakterisierter GICs mit Eisen(II)- und Eisen(III)chlorid wurde verwendet um mit XPS Informationen über die Rumpfniveaus C 1s, Cl 2p, Fe 2p und Fe 3s zu erhalten.

Solange das Graphit-Wirtsgitter intercaliert ist, wird eine charakteristische Aufspaltung der C 1s Linie beobachtet. Die Auslagerungsreaktion hinterlässt einen Graphit, dessen Oberfläche merklich chloriert ist.

Einige Spektren von Rumpfniveaus des Eisens konnten in hoher Auflösung erhalten werden, sodaß eine Diskussion ihrer Satellitenstruktur möglich wird; in allen eingelagerten Proben wurden mindestens zwei verschiedene Eisenspezies gefunden, in denen die Fe-Cl Bindung offenbar elektronenreicher ist als in den freien Chloriden. Die insgesamt geringe Ladungsübertragung von Graphit auf die Metallhalogenide führt zu erhöhter Elektronendichte an den Chlor-Liganden, und nicht am Eisenzentralatom.

Der theoretische Hintergrund zur Satellitenstruktur in 3d-Elementen wird qualitativ kurz dargestellt.

Einleitung

Im vorausgehenden Teil wurden die Ergebnisse zur Auslagerung bei Lufteinwirkung auf Eisenchlorid-GICs dargestellt; es wurden zwei unterschiedliche Reaktionswege, aber eine einheitliche Strukturbeschreibung dieser Verbindungen erhalten. Eine Graphitflocke besteht demnach aus einer Vielzahl von Domänen (typische Größe etwa 50 nm), die ihrerseits als ein Stapel von Graphit- und Metallhalogenidschichten beschrieben werden können. Die Stufenzahl gibt dabei die häufigste Zahl von Graphitschichten zwischen zwei Intercalatschichten an. Der Ordnungsgrad innerhalb einer Domäne (Stapelung) und die Korrelation zwischen den Domänen (vollständige Korrelation überführt dieses Modell in das Rüdorff'sche Modell mit unendlich ausgedehnten Schichten) variieren von Probe zu Probe und werden durch die Perfektion der Graphitschichten im Ausgangsmaterial und die Reaktionsbedingungen der Einlagerung bestimmt. Diese Inselstruktur bestimmt ihrerseits wiederum den Gang der Auslagerung, weshalb die Untersuchung dieses Prozesses Aufschlüsse über die Mikrostruktur der GICs liefern sollte.

Die unterschiedliche Empfindlichkeit der Eisenchlorid-GICs (Fe(III) stabiler als Fe(II)) kann als Folge der unterschiedlich großen Ladungsübertragung Graphit-Metallchlorid, die durch Mössbauerspektroskopie eindeutig nachgewiesen wurde, verstanden werden.

In beiden Zersetzungsprozessen scheint die mögliche Anwesenheit einer chemisorbierten Schicht von Cl_2 oder HCl eine entscheidende Rolle zu spielen, weshalb die Unter-

suchung der Grenzfläche GIC - Umgebung neben der der veränderten Bindungseigenschaften von Gast- und Wirtsgitter die wesentlichen Ziele dieser röntgenphotoelektronenspektroskopischen (XPS) Untersuchung waren.

Die XPS-Methode wurde bereits früher erfolgreich für das Studium sowohl von Donor- [2-5] wie von Akzeptor-Graphitverbindungen [6-10] eingesetzt. Nachteilig für die Bestimmung der elektronischen Eigenschaften dieser Verbindungen erwies sich jedoch die hohe Oberflächenempfindlichkeit: während beispielsweise in SbCl_5 -Graphit die gleichzeitige Anwesenheit von Sb^{3+} neben Sb^{5+} durch Mössbauer-spektroskopie klar gezeigt wurde [11], ergab eine XPS-Studie [10] nur eine Linie für Sb 3d. Im speziellen Fall der FeCl_3 -GIC führte eine neue XPS-Untersuchung [6] zu folgenden Ergebnissen: a) es wurde nur eine Sorte Fe^{3+} -Zentren gefunden, was im krassen Gegensatz zu den Mössbauerdaten [1] steht; b) die eigentliche Akzeptorfunktion wird von formal negativ geladenen Fe-Leerstellen im Schichtengitter des eingelagerten FeCl_3 , von $V_{\text{Fe}}^{\text{III}}$, übernommen. Daraus wurde auf eine Inselstruktur $(\text{FeCl}_3)_n$ mit überschüssigen terminalen Chloratomen geschlossen. Noch kaum untersucht sind irreversible Nebenreaktionen der Intercalation von Halogeniden in Graphit; sie führen u.a. zu kovalenten Halogen-Kohlenstoffbindungen und sie wurden bisher nur bei Fluoriden nachgewiesen [12,13]. Mittels der XPS-Methode sollten eventuelle Chlor-Kohlenstoffbindungen an der "Graphit"-Oberfläche nachgewiesen werden können.

Experimentelles

Darstellung und Charakterisierung der verwendeten Proben wurden vorausgehend [1] beschrieben; für einige Experimente musste Material neu dargestellt werden; in allen Fällen wurde die Gleichartigkeit dieser Proben mit den früher dargestellten GICs durch XRD, chemische Analyse und Gewichtszunahme bei Luftzutritt nachgewiesen.

Die XPS-Spektren wurden mit einer modifizierten AEI ES 100 Apparatur [14] gewonnen. Al K_{α} Strahlung ($E_0 = 1486.6$ eV, FWHM = 0.7 eV) diente zur Anregung (15 kV, 8 mA). Die Proben wurden mit einem Kohlenstoff-freien leitfähigen Kleber auf Silberblöcken in einem "glove-bag", der mit der Probenschleuse des Spektrometers verbunden war unter Argon präpariert. Bei dieser Präparationsmethode konnte das gleichzeitige Auftreten des Spektrums von Ag-Metall mit dem der Probe nicht verhindert werden, weshalb keine Valenzbandspektren der GICs untersucht wurden. Allerdings konnten dafür das erste Maximum des Ag Valenzbands und die Ag 3d Linie als interne Sekundärstandards (gegen Au 4f 7/2 = 84.0 eV) für die Energiekalibrierung verwendet werden. Alle B.E.-Werte werden ohne Aufladungskorrekturen angegeben. Zur Gewinnung der "gut" aufgelösten Fe-Spektren wurde die folgende archaische Methode angewendet: etwa 500 Impulse wurden in Abständen von 0.05 eV und einer Zählzeit von 10 - 200 s aufgezeichnet. Alle Spektren wurden jeweils zwei- oder vierfach gemessen und die Impulszahlen gemittelt. Untergrundkorrekturen wurden in der Fe 3s Region mit einer linearen, und in der Fe 2p

Region mit einer exponentiellen Anpassung durchgeführt. Die Abbildungen wurden mit jeweils 5 Datenpunkten pro eV gezeichnet.

Alle Proben erwiesen sich als instabil unter Messbedingungen: nach etwa 30 min Messzeit (Röntgenbestrahlung) wurden alle Rumpfniveau-Linien schwächer und unschärfer. Deshalb wurden Messungen bei verschiedenen Temperaturen an jeweils frischen Präparationen der gleichen Probe durchgeführt und lediglich Cl 2p- und C 1s-Spektren kontinuierlich registriert. Alle Proben wurden vor Einführung in die Probenschleuse auf 100 K abgekühlt und im Hochvakuum des Spektrometers auf die gewünschte Messtemperatur gebracht. Die Punkt-für-Punkt-gemessenen Spektren erforderten bis zu 12 Präparationen der gleichen Probe für ein Spektrum; deshalb mußten die GICs wirklich homogen und die Präparationstechnik reproduzierbar sein. Unstimmigkeiten (z.B. Luftzutritt zur Probe) waren sofort an Hand einer Verbreiterung der Linien über ca. 2.0 eV hinaus zu erkennen. Es sei ausdrücklich festgestellt, daß die Proben durch die Röntgenbestrahlung zerstört werden; im Vakuum des Spektrometers [14] bleiben die GICs bei 220 K stundenlang unverändert.

Anmerkungen zu einigen Voraussetzungen:

Die chemische Verschiebung

Die Angabe und Diskussion absoluter B.E. setzt eine genaue und überprüfbare Kalibrierung der Energieskala an der Oberfläche der Probe (nicht nur des Probenhalters) voraus. Üblicherweise wird dazu eine als konstant betrachtete core level Emission (C 1s, Metall 3d, etc.) oder der Ansatz des Valenzbands der Probe benutzt. Da im vorliegenden Fall keine dieser Techniken anwendbar ist, wurde auf jede "Korrektur" verzichtet und lediglich die Kalibrierung der Energieskala am Probenhalter konstant gehalten (durch einen selbst entwickelten Steuerkreis in der Spannungsversorgung des Kugelkondensators).

Solange metallische Leiter wie GICs untersucht werden, wird die gemessene B.E. im wesentlichen nur von der Differenz der Austrittsarbeiten von Probe und Detektor beeinflusst. Bestehen die Proben jedoch aus anisotropen kleinen Teilchen und nicht aus einer polierten Oberfläche, treten folgende schwer abschätzbare Parameter hinzu: a) der Kontakt zwischen Probenhalter und GIC dürfte durch an den Teilchen haftendes FeCl_2 [1] deutlich erschwert sein; b) eine zufällige Anordnung der Partikel auf dem Probenhalter wird entsprechend der Anisotropie der Leitfähigkeit in der Probe ein lokales Zusatzpotential aufbauen. Da im vorliegenden Fall die Leitfähigkeit der Partikel durch irreversible Chlorierung drastisch reduziert wird, konnten bei nicht sorgfältig texturierten Proben-Präparationen (Teilchen parallel zur a-Achse) Linienverbreiterungen und

-verschiebungen bis zu 0.8 eV beobachtet werden. Einige Proben-Präparationen wurden daher mit dem Raster-Elektronenmikroskop auf Textur und das Vorhandensein nur einer Teilchenschicht untersucht; c) die unvermeidliche Rauigkeit der Probe (und das Aufblättern der Graphitrandschichten nach Intercalation) erzeugen deutliche Linienverschiebungen und -verbreiterungen. Deshalb erscheinen "genaue" Angaben von B.E. und Vergleiche vorher - nachher (speziell an C 1s Linien von GICs mit HOPG) zumindest unsicher, solange Ergebnisse dieser Betrachtungen nicht durch eindeutige spektrale Parameter wie Satelliten oder zusätzliche Feinstrukturen untermauert werden können. Weiterhin sei angemerkt, daß diese oben erwähnten Einflüsse auch die quantitative Auswertung der Linienintensitäten äusserst zweifelhaft erscheinen lassen. Die unannehmbaren Resultate zur Zusammensetzung von SbF_6^- -GICs in [11] sind vermutlich dadurch erklärbar.

Informationstiefe

Üblicherweise wird diese Größe aus einer universellen Wirkungstiefe der inelastischen Streuung als Funktion der kinetischen Energie der austretenden Elektronen berechnet [15]. Danach wäre die Informationstiefe für alle hier relevanten Rumpfniveaus etwa 0.8 - 1.2 nm. Diese Berechnung setzte eine kugelsymmetrische Verteilung der an Streuprozessen überwiegend beteiligten "weichen" Valenzelektronen voraus, was für GICs als im wesentlichen zweidimensionale Leiter eine nicht akzeptable Vereinfachung darstellt: in anderen synthetischen Metallen niedriger Dimensionalität,

wie Polyacetylen-Verbindungen, wurden kürzlich Informationstiefen von 8.3 - 12.1 nm im Energiebereich 788 - 1480 eV nachgewiesen [16].

Eine realistische Abschätzung der Informationstiefe für FeCl₃-GICs wurde nach der Methode von [17] vorgenommen, wobei die Streuung der Photoelektronen an den Valenzelektronen des Graphits als der überwiegende Faktor angenommen wurde. Die Parameter für die Beschreibung der Valenzzustände wurden für Graphit und Diamant der Arbeit [18] entnommen, die FeCl₃-Parameter stammen aus dem (selbst registrierten) UV-Vis-Reflexionsspektrum und den wahrscheinlichsten Werten für die Plasmonenfrequenzen [18] für diese Verbindung.

Abb. 1 lässt folgende Schlüsse zu: a) die C 1s, Cl 2p und Fe 3s Rumpfniveaus weisen eine Informationstiefe von etwa 3 - 4 Schichten von Kohlenstoff oder FeCl₃ auf, die Fe 2p Emissionen sind etwas mehr oberflächenempfindlich; b) eine Monoschicht von adsorbiertem FeCl₃ auf den GICs ist kaum nachweisbar, wenn die chemischen Verschiebungen nicht zu groß (0.8 eV) sind; c) eine Monoschicht von Kohlenstoffkontamination sollte das C 1s Signal nicht wesentlich beeinflussen.

Folgt man den Ergebnissen der vorausgehend beschriebenen HRTEM-Untersuchung [1,19], sollte somit eine reale Chance bestehen, wirklich intercaliertes Material zu messen, vor allem wenn GICs der ersten oder zweiten Stufe benutzt werden. Der hohe Grad von Fehlordnung nahe der Oberfläche der GICs, die "Rauhigkeit" der Partikel und die nur un-

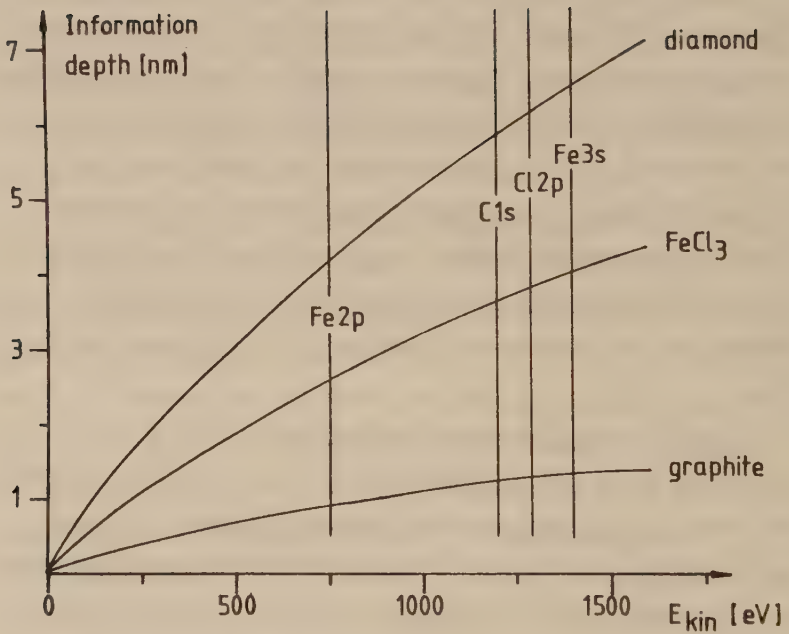


Abb.1 Informationstiefen für verschiedene Rumpfniveaus in ausgewählten Substraten.

genau bekannten Einflüsse der Probenorientierung auf die Informationstiefe und der chemischen Unterschiede der Oberfläche (irreversible Chlorierung) lassen die völlige Unabhängigkeit aller Resultate von der durch XRD bestimmten Stufe nicht erstaunlich erscheinen.

Einflüsse auf die chemische Verschiebung

Bei Graphitverbindungen treten zu den oben ausschnittsweise diskutierten allgemeinen Schwierigkeiten folgende spezifische Probleme bei der Interpretation von Verschiebungen der Rumpfniveau B.E. hinzu.

Die C 1s Bindungsenergie wird durch die geringe Valenzelektronendichte ganz erheblich von "core-hole-screening" (Verhalten bezüglich Koopman's Theorem und Auftreten einer effizienten Relaxation) beeinflusst, was für LiC_6 , einer Donor-Graphitverbindung, zu einer Erhöhung der C 1s B.E. gegenüber freiem Graphit führt [4]. Genau diese Verschiebung erwartet man aber für Akzeptor-Graphitverbindungen, bei denen die Elektronendichte nahe E_F gegenüber freiem Graphit reduziert ist.

Aus den Messungen an LiC_6 und KC_8 [5] geht nun aber hervor, daß das nicht dem Grundzustand entsprechende Verhalten der experimentellen B.E. einen erwarteten Interkalationsshift nicht nur neutralisiert, sondern sogar überkompensiert. Hieraus kann geschlossen werden, daß die C 1s B.E. für FeCl_3 - oder FeCl_2 -GICs wohl kein Maß für die Größe der Ladungsübertragung in diesen Verbindungen ist. Weiterhin wurde festgestellt [14] (siehe Kapitel 1), daß die C 1s B.E. von der kristallinen Perfektion des Graphits deutlich abhängig ist.

Die Einlagerungsreaktion erzeugt nun aber selbst mindestens durch die mechanischen Belastungen bei der Schichtaufweitung zusätzliche Defekte und Fehlorderungen in c-Richtung der Kristallite, die eine chemische Verschie-

bung zu höherer B.E. vortäuschen, ein bisher nicht gewürdigter Effekt, der die quantitative Interpretation von B.E.-Daten in nicht zu vernachlässigender Weise beeinflussen dürfte.

Die chemische Verschiebung der Eisenlinien sollte im wesentlichen von folgenden zwei Faktoren abhängen:

- a) eine Verschiebung zu niedrigerer B.E. als Folge der Ladungsübertragung Graphit - Intercalat über den Punktladungsterm der Gleichung für die chemische Verschiebung;
- b) eine Verschiebung zu niedrigerer B.E. als Folge der elektronenreichen Umgebung der FeCl_3 -Schichten über den Madelung-Term der allgemeinen Gleichung für die chemische Verschiebung.

Der zweite Faktor ist für den Gesamteffekt wesentlich wichtiger als der erste, wie die Verschiebungen der Fe 2p Linien für freies und an Graphit adsorbiertes FeCl_3 und FeCl_2 zeigen (Relaxationsshifts, siehe unten).

Zur Abschätzung der Größenordnung des Intercalationsshifts (Faktor 1) können die Mössbauerdaten von FeCl_3 -Graphit herangezogen werden [1]. Nimmt man an, daß das Signal bei 0.61 mms^{-1} von den Ladung aufnehmenden Spezies und das Signal bei 0.47 mms^{-1} von ungestörtem FeCl_3 stammen und benutzt man einen Eichfaktor von $0.3 \text{ amu}^{-1} \text{ s} \cdot (1 \text{ a} = 1 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3})$ [20], so ergibt sich eine Differenz der Gesamtladungsdichte von etwa 0.04 a zwischen ungestörtem und mit dem Graphitgitter in Wechselwirkung tretendem FeCl_3 . In Tabelle 1 wird dieser Wert mit einigen Ladungsdichteunterschieden wohldefinierter Eisenverbindungen verglichen:

Tabelle 1 Elektronendichten

Ladungsdichte- unterschied [a ³]	Standard	Verbindungen	Literatur
+ 0.671	Fe Metall	TiFe	[21]
- 2.724	Fe ²⁺	freie Ionen Fe ²⁺ /Fe ³⁺	[20,21]
- 2.78	FeF ₆ ⁴⁻	FeF ₆ ³⁻ /FeF ₆ ⁴⁻	[20,21]
- 1.74	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻ /[Fe(CN) ₆] ³⁻	[20]
0.04	FeCl ₃	freies FeCl ₃ /intercaliertes FeCl ₃	

es ergibt sich ein Wert von ca. 2% einer Elementarladung für die FeCl_3 -GICs, während eine Schätzung dieser Größe auf der Basis der Zunahme der C-C Bindungslänge im Graphit einen Wert von 10% [23] ergab (alle Daten für eine FeCl_3 -Einheit). Diese Zahlen legen nahe, daß

- a) keine Chance besteht, eine Verschiebung der B.E. für Eisen-Rumpfniveaus festzustellen, die nur von dem Charge-Transfer-Effekt der Einlagerung hervorgerufen wird (eine ganze Elementarladung Ladungsunterschied erzeugt einen Shift von 1.2 bis 1.4 eV in diesen Rumpfniveaus);
- b) daß die Mössbauerdaten nicht die volle Größe der Ladungsverschiebung wiedergeben, da einige Elektronendichte an den Chlorid-Liganden verbleiben könnte und damit nur sehr indirekt zur Isomerieverschiebung der Eisenzentralatome beiträgt

Eine derartige Lokalisierung der übertragenen Ladung an Atomen, die mit den spektroskopischen Verfahren zur Bestimmung der f-Werte nicht direkt erfasst wird, könnte sehr wohl verantwortlich sein für die starke Diskrepanz in den in der Literatur beschriebenen Werten. Einige dieser Methoden messen an Graphit, dem Ladung abgebenden Partner, und man erhält hohe f-Werte, andere Methoden messen am eingelagerten Zentralatom, und man erhält einen viel kleineren f-Wert.

Allgemein sollte man bei der vergleichenden Diskussion solcher Charge-Transfer-Zahlen die f-Werte pro Kohlenstoffatom angeben und nicht - wie üblich - pro intercaliertes Molekül; dadurch würden die beträchtlichen Fehler der

f-Werte vermieden, die aus der Unkenntnis der chemischen Zusammensetzung der Probe [13] resultieren.

Ergebnisse der C 1s und Cl 2p Spektren

Die Abb.2 zeigt typische Spektren einer frisch bereiteten Probe einer 1.Stufe (AF-Graphit, FeCl_3 , Cl_2 / 1 bar) und die wesentlichen Phasen der Auslagerung durch Luftzutritt. Die frische Probe weist - wie alle Graphitverbindungen [8,9] - eine Doppellinie für C 1s auf, wobei die zusätzliche Linie relativ zur Graphitlinie (Markierung in Abb.2) um etwa 1.7 eV zu höherer B.E. verschoben ist. Eine komplexe, aber nie so gut aufgelöste Linienstruktur für C 1s wird von allen Autoren, die GICs untersuchten, beobachtet [2-10].

Als Ursache für diese Aufspaltung wird in der Literatur die unterschiedliche chemische Umgebung der Graphitschicht an der Oberfläche relativ zu den inneren Schichten [4] oder das Auftreten von Intercalatschichten benachbarten und nicht benachbarten Kohlenstoffschichten bei höheren als der zweiten Stufe [2] angegeben. Wie die vorausgehenden (elektronenmikroskopischen) Untersuchungen zeigen, sind die einzelnen Partikel einer röntgenographisch reinen Stufe in ihren Oberflächen-nahen Bereichen stark fehlgeordnet, sodaß eine Oberflächenheterogenität Graphit - GIC eine wahrscheinliche Erklärung für die Aufspaltung darstellt; dieses Problem zeigt außerdem deutlich die

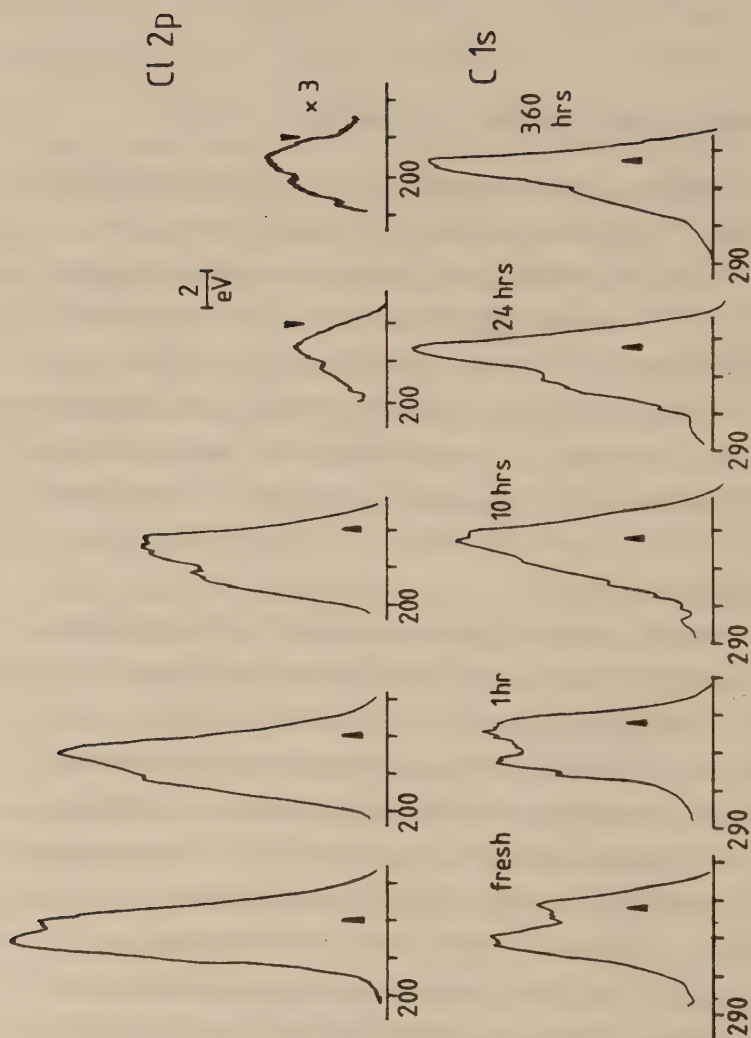


Abb. 2 C 1s und Cl 2p Spektren für eine typische erste Stufe von FeCl_3 GIC. Die Zeiten beziehen sich auf den Luftzutritt, die Markierungen geben Positionen für reinen Graphit

Grenzen der XPS-Methode, wenn Volumeneigenschaften eines Festkörpers und nicht die der Oberfläche ermittelt werden sollen.

Die Linienverschiebung für den intercalierten Graphit ist, wie oben ausgeführt, kein Maß für die Verschiebung von E_F durch die Einlagerung; diese Verschiebung wurde kürzlich mit 0.7 - 0.9 eV durch HRELS bestimmt [22].

Die Intensität der GIC-Linie ist äußerst empfindlich gegen De-Intercalation. Wie der Vergleich der Abb.2 und 3 zeigt, wird die Linie bereits durch Aufbewahrung der Probe unter Ar deutlich schwächer; offenbar ist der röntgenographisch festgestellte Verlust an struktureller Ordnung zumindest an der Oberfläche mit De-Intercalation verbunden.

Verfolgt man die Veränderungen der C 1s Linie mit zunehmender Dauer des Luftzutritts, so tritt nach etwa 10 Stunden eine neue komplexe Struktur der C 1s Region auf, die auf die irreversible Chlorierung der Graphitoberfläche als Folge der Auslagerung zurückgeht. Diese Chlorierung, die ein wesentliches neues Element in der Chemie der $FeCl_3$ -GICs darstellt, wird auch in der zunehmenden Verschiebung der Cl 2p Linie zu höherer B.E. deutlich: die Richtung der Verschiebung folgt aus der Differenz der B.E. für $FeCl_3$ (198.1 eV, Pfeile in Abb.2) und Kohlenstoff-Chlor-Verbindungen (C_6Cl_6 , 201.8 eV, $C_{32}Cl_4$, 201.4 eV und weitere Daten aus [14]).

Die Abnahme der Intensität des Cl 2p Spektrums passt gut zu der zunehmenden Bildung von $FeO(OH)_{1-y}Cl_y$ aus

FeCl₃, [1]. Die unterschiedliche Zeitskala für diesen Prozess bei XPS-Messungen und bei den integralen Methoden (vgl. 2.Kapitel) unterstreicht auch hier die Oberflächenempfindlichkeit der Photoelektronenspektroskopie.

Ungewöhnlich ist die Linienform des Cl 2p Spektrums: eine "normale" Linie, aufgespalten (1.2 ± 0.2 eV) durch die Spin-Bahnpkopplung in Cl 2p 1/2 und Cl 2p 3/2 Beiträge mit dem Intensitätsverhältnis 1:2 ist zum Beispiel in Abb.3a zu sehen. Die hier oft beobachtete ungewöhnliche Linienform wurde auch in [6] beobachtet und führte zu dem oben beschriebenen "Fehlstellen-Modell": offenbar stellt dieses Cl 2p Spektrum eine Überlagerung mindestens zweier Spektren mit einem Unterschied in der B.E. von < 1.2 eV dar. Dabei ist die Linie bei höherer B.E. terminalen Cl-Atomen und die Linie bei tieferer B.E. Brückenchloratomen zuzuschreiben (unterschiedliche B.E. dieser Größenordnung wurden bei der Untersuchung von Pt-Chloro-Komplexen mehrfach beobachtet).

Wenngleich das Auftreten terminaler Cl-Atome im XPS-Spektrum durch die Anwesenheit von HFeCl₄ während der Auslagerung - nachgewiesen durch Mössbauerspektroskopie - nicht unwahrscheinlich ist, bietet sich jedoch auch eine Zuordnung des Cl 2p Peaks bei höherer B.E. zu chemisorbiertem Chlor oder zu HCl an, das mit Ende des Auslagerungs- und Hydrolyseprozesses wieder zurückgeht (siehe Abb.2). Um eine Entscheidung über diese beiden Hypothesen treffen zu können, wurde die Temperaturabhängigkeit der Spektren untersucht; die Ergebnisse sind für

die gleiche Probe, die für die Spektren der Abb. 2 verwendet wurde, in Abb. 3 zusammengefasst.

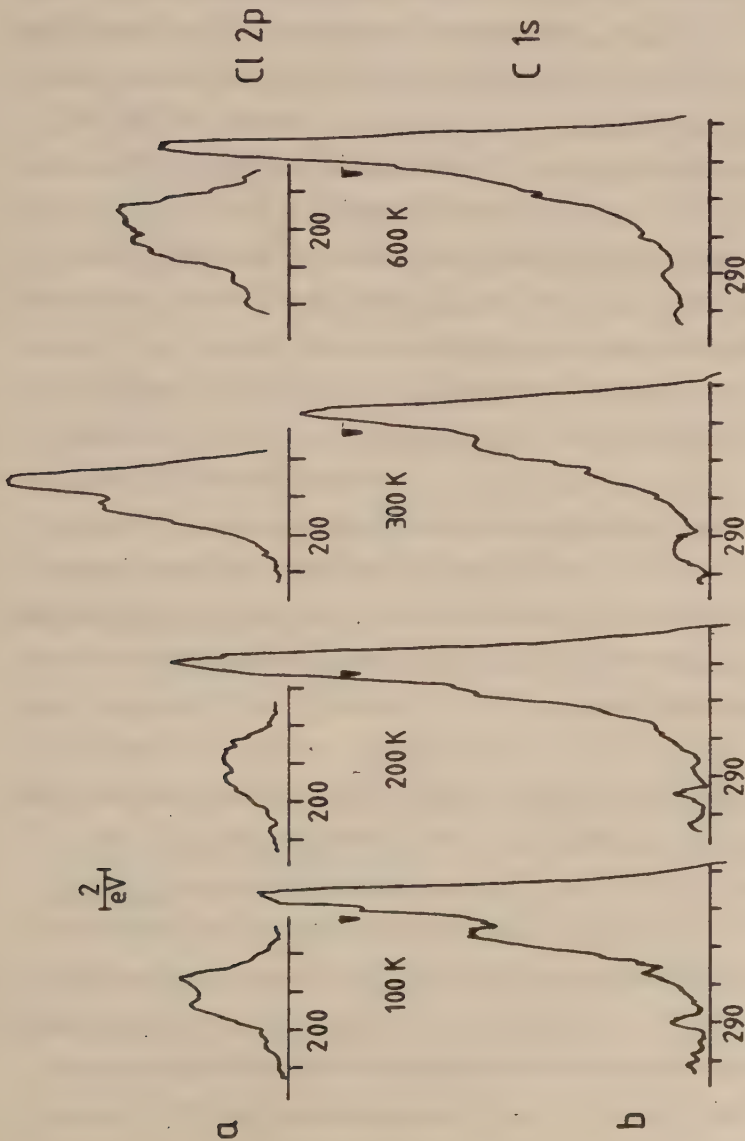


Abb. 3 C 1s und Cl 2p Spektren von FeCl_3 GIC bei verschiedenen Temperaturen; es wurde die gleiche Präparation wie für die Spektren der Abb. 2 verwendet.

An dieser Stelle scheint eine allgemeine Bemerkung zur Stabilität von GICs unter den Bedingungen des XPS-Experiments angebracht. Wie im experimentellen Teil erwähnt, konnten reproduzierbare Spektren der intercalierten Spezies nur bei tiefen Temperaturen erhalten werden; dies war ein allgemeiner Effekt der nicht nur für FeCl_3 -GICs, sondern auch für Graphitverbindungen mit SbCl_5 , SbF_5 , ClF_3 , HSO_4^- , K, Rb oder $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ beobachtet wurde.

Allgemein wurde daher die maximale Intensität der charakteristischen C 1s Linie der Verbindung als Kriterium für die Unversehrtheit einer Probe verwendet.

Die typischen Veränderungen der Spektren beim Aufheizen der Proben in situ erlauben den Schluß, daß die Ursache für die Instabilität der GICs zumindest in der vorhandenen XPS-Apparatur durch Aufheizen der Probenoberfläche um bis zu 200°C über die mittlere Probenhaltertemperatur liegt; entweder die weiche Röntgenstrahlung und/oder die ungekühlte Abschirmung der Röntgenanode dürften dafür verantwortlich sein.

Die Reihe der XPS-Profile als Funktion der Proben-temperatur beginnt bei 100 K mit einer durch Lagerung unter Ar bereits teilweise zersetzten Probe (siehe oben und Kapitel 2). Bei 200 K beobachtet man einen deutlichen Rückgang des C 1s Peaks mit hoher B.E. als Folge der Desorption oder Auslagerung von FeCl_3 in den oberflächennahen Bereichen der Probe; deshalb ändert sich auch das Intensitätsverhältnis von C 1s zu Cl 2p. Bei Raumtemperatur beobachtet man ein ähnliches Spektrum wie bei 100 K als

Folge der Diffusion der inneren eingelagerten FeCl_3 -Inseln an die Oberfläche, wodurch zumindest zeitweise der intercalierte Zustand wieder hergestellt wird. Wiederholte Abkühlungs- und Aufwärmcyclen zwischen 220 und 300 K ergaben reproduzierbar die in Abb.3 gezeigten Linienformen, lediglich die C 1s Struktur, für die eine Chlorierung des Graphits verantwortlich ist, nahm in ihrer Intensität stetig zu. Weitere Erwärmung der Probe bis 600 K veränderte die Spektren nicht. Reproduzierbar mit verschiedenen Proben trat jedoch zwischen 580 und 640 K eine abrupte Änderung der C 1s Linienform auf; durch TGA-Daten (siehe Kapitel 2) wird diese Änderung mit dem Ende der De-Intercalation und einem "Versiegeln" der Oberfläche durch C-Cl-Bindungen gedeutet.

Die Änderungen der Cl 2p Spektren stützen diese Interpretation der C 1s Daten, auch für den letzten Schritt der Oberflächenchlorierung, der zu einer ganzen Reihe von unterschiedlichen C-Cl-Gruppierungen führen dürfte, was sowohl chemische Verschiebung wie die Linienform (siehe oben) erklärt.

Ausgewählte Daten für chemische Verschiebungen die in den vorausgegangenen Experimenten gewonnen wurden, sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Die FeCl_3 -Graphit-Präparate zeigten sowohl im eingelagerten Zustand, als auch in der Reaktion mit Luft ein ausserordentlich gut reproduzierbares Verhalten, ähnlich wie bereits bei den XRD- und Mössbaueruntersuchungen; offenbar führt die Temperaturbehandlung bei der Reduktion

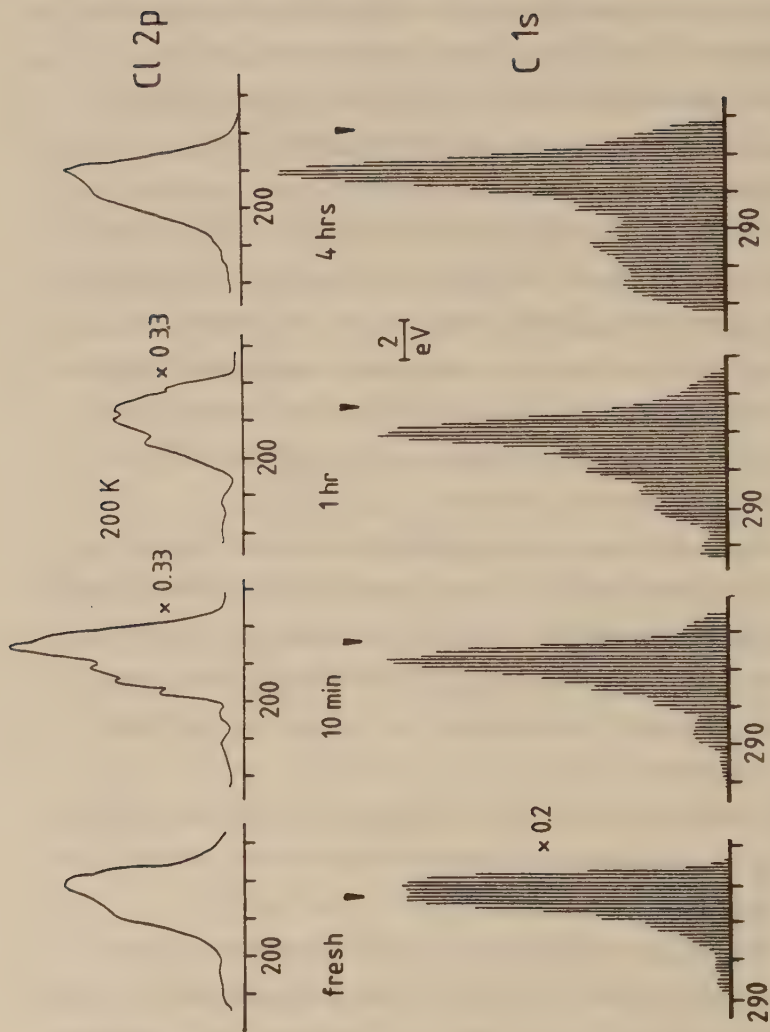


Abb. 4 C 1s und Cl 2p XPS einer FeCl_2 GIC nach verschiedener Dauer des Luftzutritts: nach 10 min an Luft mußte die Probe auf 200 K abgekühlt werden um den Basisdruck zu erreichen. Probe: AF / FeCl_3 / Lösung / 250 °C (Präp. Nr. 6)

Tabelle 2 Bindungsenergien für C 1s und Cl 2p

Probe AF / FeCl₃ / Cl₂ (1 bar)

Behandlung	Core level	Bindungsenergie [eV]
frisch	C 1s	284.6, 286.3
	Cl 2p	196.0, 197.1, 198.2
1 Std. an Luft	C 1s	285.0, 286.6, 287.2
	Cl 2p	197.0, 198.2
10 Std. an Luft	C 1s	284.4, 285.6, 286.6, 287.6, 288.0, 289.0
	Cl 2p	195.6, 197.0, 198.6
24 Std. an Luft	C 1s	284.6, 286.0, 286.6, 287.6, 288.6
	Cl 2p	197.0, 198.4
2 Wochen an Luft	C 1s	284.6, 286.0, 288.0
	Cl 2p	198.0, 199.0, 200.2, 201.4
100 K ^{a)}	C 1s	283.2, 284.0, 285.2, 287.5, 290.0
	Cl 2p	197.2, 198.6
200 K ^{a)}	C 1s	284.0, 285.4, 286.8, 288.0, 290.0
	Cl 2p	197.2, 198.6, 200.0
300 K ^{a)}	C 1s	284.0, 285.5, 286.8, 288.0, 291.0
	Cl 2p	197.2, 198.4
600 K ^{a)}	C 1s	283.6, 284.2, 285.8, 288.0, 290.0
	Cl 2p	199.0, 200.4, 201.6, 202.4

a) variable Temperatur-Experimente, ausgeführt im Photoelektronen-Spektrometer

zu einer Art Homogenisierung unterschiedlicher Präparate.

Abb.4 gibt einen Überblick über die Veränderungen der C 1s und Cl 2p Linien während der Auslagerung an Luft, die - wie bereits durch XRD festgestellt - ausserordentlich schnell verläuft.

Die Bildung einer Schicht von FeCl_2 , und später von dessen Hydraten an der Oberfläche ist verantwortlich für den Sprung im Intensitätsverhältnis C 1s zu Cl 2p nach 10 min Kontakt mit Luft; die anfangs starke Hygroskopizität der Oberfläche führt zu einer massiven Abgabe von H_2O in das Vakuum des Spektrometers, weshalb die Proben auf 200 K vorgekühlt werden mussten, um den Basisdruck (10^{-4} mbar) zu erreichen (siehe experimenteller Teil).

Im eingelagerten Zustand ist das C 1s Signal bei den FeCl_2 -GICs ebenfalls aufgespalten, wie bei den FeCl_3 -GICs, die Separation ist allerdings viel kleiner (siehe Tabelle 3).

Die Linienform des Cl 2p Spektrums deutet auf die Anwesenheit von HCl an der Oberfläche hin (wesentlich weniger als bei den FeCl_3 -GICs).

Nach 10 min Kontakt mit Luft erscheint eine C 1s Linie, die der von freiem Graphit ähnlich ist; die Struktur bei hoher B.E. und die scheinbare chemische Verschiebung der Hauptlinie weisen allerdings auf deutliche Chlorierung der Oberfläche hin. Nach einer Stunde an Luft ist die Oxidation der Kohlenstoffoberfläche deutlich fortgeschritten; durch das intensive FeCl_2 -Cl 2p Spektrum wird der C-Cl-Anteil in dieser Linie überdeckt, sodaß nicht

Tabelle 3 C 1s und Cl 2p Bindungsenergien für FeCl₂-Graphit +)

Probe AF / FeCl₃ / 1 bar H₂ / 350°C

C 1s	frisch	10 Minuten	1 Stunde	4 Stunden
	284.1	284.0	284.0	285.6
	285.0	285.6	286.0	287.0
	285.9	287.0	287.0	288.0
	286.6	287.8	288.0	289.0
		289.6	290.0	290.2
				291.4
				293.0
Cl 2p	198.0	197.0	196.4	197.8
	199.2	198.0	197.6	199.0
		199.2	199.0	
		199.6		

+) alle Werte in [eV]

entschieden werden kann, ob die Struktur der C 1s Linie nur durch C-Cl oder auch durch C=O neben C-Cl Gruppen verursacht wird. Nach 4 Stunden an Luft jedenfalls wird die Anwesenheit von Oberflächenoxiden durch die Struktur etwa 6 eV zu höherer B.E. vom C 1s Hauptsignal deutlich.

Zusammenfassend lassen sich aus den C 1s und Cl 2p Daten für FeCl₃- und FeCl₂-GICs folgende Schlüsse ziehen:

- 1) die C 1s Linie ist allgemein in zwei Komponenten aufgespalten, wobei die Linie bei relativ höherer B.E. äusserst empfindlich auf die Auslagerung durch Lufteinwirkung oder durch Temperaturerhöhung reagiert. Die Ursache dieser Aufspaltung liegt in unterschiedlichen chemischen Verschiebungen für freien Graphit und für Graphit-Einlagerungsverbindungen, die als Folge der (unvermeidlichen) Oberflächenheterogenität der Proben immer zusammen, aber in wechselnden Mengenverhältnissen, auftreten;
- 2) Luftzutritt führt für beide Eisenchlorid-GICs zu Auslagerungsreaktionen mit unterschiedlicher Geschwindigkeit (siehe Kapitel 2). In beiden Fällen wird jedoch der Graphit unter dem Einfluß von Wasser, Sauerstoff und HCl irreversibel oxidiert und die Graphitflocken werden mit einer elektrisch isolierenden Schicht überzogen;
- 3) das Cl 2p Spektrum zeigt für alle eingelagerten Proben in jedem Fall mehr als eine Cl⁻-Spezies; neben dem Cl⁻ aus FeCl₃ wird HCl oder Chlor an der Oberfläche vermutet. Diese adsorbierte Spezies verschwindet während des De-Intercalationsprozesses, sie dürfte für die Stabilität

des eingelagerten Zustands wichtig sein;

4) die irreversible Bildung von C-Cl Gruppen lässt sich im Cl 2p Spektrum durch eine Linie bei etwa 2 eV höherer B.E. (bezogen auf Eisenchlorid) nachweisen;

5) die Auslagerung des Eisenchlorids scheint, zumindest aus oberflächennahen Bereichen der GICs, ein diskontinuierlicher Prozess zu sein.

Der Vorgang der irreversiblen Chlorierung des Graphits ist von prinzipieller Bedeutung, da er

1) der Definition der Intercalationsreaktion entgegensteht (siehe Einleitung);

2) die chemischen und elektronischen Eigenschaften der GIC-Oberfläche verändert;

3) in die Chemie der Einlagerung von Metallchloriden in Graphit eingreift (Graphit als Reduktionsmittel).

Daher wurde die Chlorierung des Graphits unter verschiedenen Synthesebedingungen für die GICs untersucht. Die relevanten XPS-Ergebnisse sind in Abb.5 zusammengefasst. Dort werden Cl 2p und C 1s Spektren von Präparaten verglichen, die nach der konventionellen GIC-Synthese über die Gasphase (A) oder über das neue photochemische Verfahren (siehe Teil 2) (B) hergestellt wurden.

Grundsätzlich sind die Chlorierungseffekte bei feinteiligen Graphiten stärker ausgeprägt als bei Flockengraphiten (eine elementaranalytische Untersuchung ergab für AF- und S40-Graphit nach 5 Stunden Chlorgasbehandlung bei 300°C und 1 atm Druck 2.1% Cl bzw. 0.8% Cl).

Chlorierung des Graphits in relativ kurzer Zeit er-

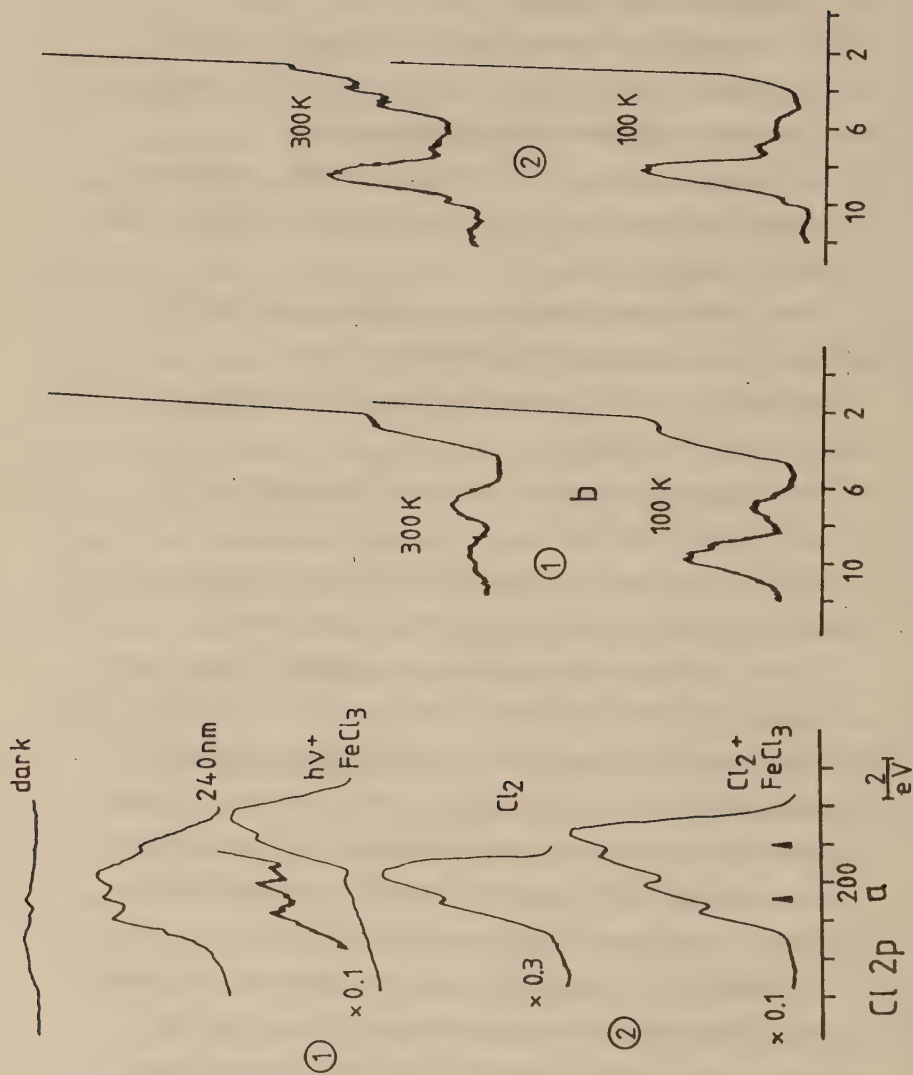


Abb. 5 Irreversible Chlorierung unter verschiedenen Reaktionsbe-

folgt sowohl durch Chlorgas bei 300°C als auch durch Chlorradikale bei Raumtemperatur (gewonnen aus der Photolyse von CCl_4 und $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ bei 27°C [25]).

Die Cl 2p Spektren zeigen deutlich die Bildung von C-Cl Gruppen, für die mit Chlorgas behandelte Probe jedoch ist die Intensität des Cl 2p Signals vergleichbar mit der des gleichzeitig eingelagerten FeCl_3 , was auf eine nahezu vollständige Chlorierung der gesamten Kohlenstoffoberfläche hindeutet. Form und Lage dieses Cl 2p Signals sind daher sehr ähnlich dem Cl 2p Peak in Chlorbenzol. Der Pfeil in Abb.5 zeigt die Cl 2p B.E. für Trichlorbenzol (200.9 eV).

Die photochemische Methode ist offenbar wesentlich schonender für die Graphitoberfläche, weshalb mit dieser Methode dargestellte GICs allgemein viel empfindlicher und chemisch reaktiver sind als die Gasphasenprodukte.

Die Abb.5b zeigt einige C 1s Spektren von auf beide Arten chloriertem Graphit bei verschiedenen Temperaturen; es ist noch nichts eingelagert. Der in Lösung behandelte Graphit weist bei 100 K ausser der Hauptlinie drei neue Peaks auf, die um 2.4 eV, 6.8 eV und 9.6 eV zu höherer B.E. verschoben sind, wobei die letzte Linie bei Raumtemperatur nahezu verschwindet und daher auf bei Raumtemperatur im Hochvakuum flüchtige Verbindungen, z.B. eine Ablagerung polymerer chlorierter Kohlenwasserstoffe auf der Graphitoberfläche, hindeutet. Der Peak bei 6.8 eV ist der erste π -Plasmonenpeak [14], während die Linie bei 2.4 eV auf aromatische C-Cl Gruppen hinweist. Die Stabi-

lität dieser Gruppen zeigt sich in der Temperatur von 800°C, die zu deren Desorption (im Vakuum $\sim 10^{-3}$ mbar) notwendig ist.

Mit Chlorgas behandelte Proben zeigen bei 100 K Linien, die um 8.3, 7.6 und 6.0 eV zu höherer B.E. als das Hauptsignal verschoben sind, und bei Raumtemperatur eine zusätzliche neue Linie bei +4.0 eV. Die Linien bei 8.3 und 7.6 eV verschwinden nach Aufheizen auf 600°C und gehören zu vollständig durchchlorierten Oberflächen, wie die Desorption von C₁- und C₂-Chlorbruchstücken (MS) sowie die durch Aufladung wesentlich verstärkte ungewöhnlich hohe "chemische" Verschiebung zeigen.

Die Linie bei 4 eV und 300 K kann durch die Bildung von weiteren C-Cl-Bindungen mit bei Raumtemperatur aus dem Graphit herausdiffundierendem Chlorgas gedeutet werden; da die Proben zum Öffnen der Ampullen in Chloratmosphäre auf 78 K abgekühlt werden, ist die Einlagerung von Chlorgas zumindest in für XPS relevanten Bereichen der Oberfläche leicht möglich [26]. Durch das Aufwärmen auf Raumtemperatur wird dieses Chlor wieder abgegeben [27] und ein kleiner Teil reagiert dabei mit der Graphitoberfläche; allgemein wird in der Literatur jedoch auf Grund gravimetrischer Messungen auf "reversible" Intercalation geschlossen. Lediglich eine Untersuchung [28] erwähnt kleine irreversible Effekte bei der Intercalation und Wiederauslagerung von Chlorgas.

Insgesamt wurde durch diese Untersuchungen nachgewiesen, daß

- 1) irreversible Chlorierung der Graphitoberfläche allgemein unter Synthesebedingungen für die GICs auftritt;
- 2) das Ausmaß dieser Reaktion von der verwendeten Methode zur Einlagerung deutlich abhängt;
- 3) und ein Zusammenhang zwischen Stabilität (und Reaktivität) der GICs und dem Ausmaß der Oberflächenchlorierung besteht (dazu wurden je 8 Proben verschiedener Graphite mit beiden Einlagerungsmethoden getestet). Dieser Zusammenhang wurde bei der thermischen Auslagerung in den TGA-Experimenten besonders deutlich: stark chlorierte Proben zersetzten sich nicht nach und nach bei zunehmender Temperatur in höhere Stufen, sondern behielten ihr Gewicht bis 550°C - 700°C bei und zerfielen dann explosionsartig in Blähgraphit und Eisenchlorid.

Die Eisen-Rumpfniveau Spektren

Entstehung und Ursache von Satelliten in Rumpfniveau Spektren von Übergangsmetallelementen

Grundsätzlich bestehen Spektren dieser Elemente und ihrer Verbindungen nicht aus einfachen, nur durch Spin-Bahnkopplung aufgespaltenen Linien, sie zeigen vielmehr eine komplexe, oft schlecht aufgelöste Feinstruktur. Diese Komplikation resultiert aus der Wechselwirkung des Photoelektrons auf seinem Weg aus der Elektronenhülle des Atoms heraus mit den umgebenden Elektronen. Allgemein

spricht man dabei in der Theorie der XPS vom "Zusammenbruch der Einelektronen-Näherung" [29,30]. Im hier relevanten Fall sind vor allem zwei Arten von Wechselwirkungen von Interesse [31,32]:

- 1) die Spin-Wechselwirkung des "core hole" mit ungepaarten Valenzelektronen, z.B. $3s^1 \longrightarrow 3d^n$, allgemein als multiplet splitting bekannt [33]. Dieser Effekt ist für Löcher in den äussersten Rumpfniveaus am wirkungsvollsten, da hierbei die Überlappungsintegrale für beide Zustände am größten sind [34]. Es entstehen typische Verschiebungen zu höherer B.E. von 2 bis 5 eV;
- 2) elastische Streuung des Photoelektrons an (Valenz)-elektronen (monopole transitions). In Komplexverbindungen (FeCl_3) werden dabei Elektronen aus hochliegenden Liganden-orbitalen (Chlor) in tiefliegende Zustände am Zentralatom (Eisen) angehoben, von wo aus sie sehr effektiv die Relaxation des core hole bewirken. Dieser Prozess ist ein Spezialfall des shake-up Phänomens [35,36]. Kennzeichen dieses Effektes sind Satelliten bei um 5 - 20 eV höherer B.E. als das Hauptsignal, die in allen core level Subspektren (z.B. $1s$, $2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$ etc.) mit gleicher Separation auftreten.

Offensichtlich enthalten diese Satelliten detaillierte Informationen über die Zentralatom - Ligand Wechselwirkung, die nicht durch die Zweideutigkeiten der chemischen Verschiebung belastet sind (siehe oben). Unglücklicherweise ist diese Information allgemein recht unvollständig, da die Satellitenspektren, als Resultat der Wechselwirkung

vieler Teilchen, sehr komplex sind und im Experiment nur unvollständig aufgelöst erscheinen. Im einfachsten Fall der Komplexe von 3d-Elementen mit "atomaren" Liganden (Halogene, OH, O) lassen sich die Spektren jedoch halb-quantitativ interpretieren; da solche Interpretationen selten gemacht werden, soll die zugrunde liegende Theorie kurz gestreift werden.

Voraus sei angemerkt, daß sich die hier angestellten Überlegungen innerhalb der Näherungen der "sudden approximation" und eines erweiterten "independent particle"-Modells [29] bewegen. Rigoros betrachtet sind diese Annahmen zwar sicher nicht gültig, wie die experimentellen Spektren von Nickel- oder Eisenhalogeniden [37,38] zeigen, die Ausgeprägtheit der oben angeführten Effekte lässt jedoch einen qualitativen Interpretationsversuch zu, der mit dem Preis der streng physikalisch betrachteten Unkorrektheit bezahlt wird.

In den core level Spektren der Verbindungen mit 3d-Elementen treten in folgenden Linien intensive Satelliten auf:

- 1) im Valenzbandspektrum (in der physikalischen Literatur werden diese Satelliten als crystal field splitting bezeichnet),
- 2) in den schwachen E3s- und E3p-Emissionen,
- 3) in den intensiven E2p-Linien.

Wie oben diskutiert, können die Valenzbandspektren der GICs nicht interpretiert werden, weshalb auf 1) nicht weiter eingegangen wird.

Die E3s-Satellitenstruktur entsteht durch die Überlagerung eines schwachen shake-up Beitrages mit einem intensiven multiplet splitting Beitrag. Mit genau umgekehrter Intensität tragen die beiden Effekte zu den E2p-Strukturen bei. Die Ursache für diese unterschiedliche Intensitätsverteilung liegt in den unterschiedlichen Wirkungen eines core holes in verschiedenen Schalen eines Atoms; grundsätzlich wird die Coulomb-Anziehung der positiven Atomladung auf die verbleibenden Elektronen wirksamer (screening effect). Der Effekt ist umso drastischer je tiefer das core hole liegt (je höher die B.E. des Photoelektrons ist); er führt grundsätzlich zu einer Kontraktion der Valenzorbitale (M3d) und dadurch einer Erhöhung der Ionizität der Wechselwirkung M - Ligand (innerhalb etwa 10^{-16} s). Dieser Mechanismus konnte durch aufwendige ab initio Präzisionsrechnungen an Nickel- und Kupferverbindungen [32] als von signifikanter Größe quantitativ erfasst werden.

Neben diesem typischen nicht-Grundzustands-Phänomen ("frozen state" approximation) wird das Intensitätsverhältnis Hauptsignal zu Satellit auch durch die Bindungsverhältnisse zwischen Metall und Ligand (Rückbindung) beeinflusst. Für den hier interessierenden Fall der $L \rightarrow M$ shake-up Satelliten wurden aus theoretischen Überlegungen [39] folgende zwei Parameter als bestimmend für die Intensität der Satelliten gefunden:

1) die Satelliten werden umso größer, je mehr Ladung vom Ligand auf das Zentralatom während der Relaxation

des core holes übertragen wird. Deshalb findet man auch einen linearen Zusammenhang von Satellitenintensität und Lewis-Basizität der Liganden in Verbindungen mit gleichem Zentralatom und gleicher Geometrie (Symmetrie der $M \rightarrow L$ MO's) [34,37];

2) intensive Satelliten treten auf, wenn die Beiträge der nd AO's zu den $M \rightarrow L$ MO's gering sind. Deshalb zeigen im allgemeinen diamagnetische Komplexe kleine oder keine Satelliten, während paramagnetische Verbindungen intensive shake-up Strukturen aufweisen [40].

Die Intensität der multiplet splitting Satelliten ist im Gegensatz zu den shake-up Strukturen fest vorgegeben durch die Multiplizität der Terme für den Endzustand (bei Fe 3s sind diese ^5S und ^7S , weshalb ein Verhältnis von 5 : 7 für das aufgespaltene Fe 3s Signal zu erwarten ist). Praktisch werden jedoch immer andere Intensitäten beobachtet (siehe unten), da

- 1) die multiplet splitting Strukturen teilweise von shake-up Satelliten überlagert werden;
- 2) häufig das hier zugrunde gelegte Einteilchenbild (das Elektron oder ein core hole tritt in Wechselwirkung mit einer gemittelten Restelektronen-Ladung, Kernladung oder einem Spinzustand) nicht gilt und Mehrelektronen-Effekte auftreten, die statt zwei Linien 87 Linien für ^7S und 221 Linien für ^5S erwarten lassen [41], die nicht auflösbar sind und zu einer nur schwer trennbaren Überlappung der beiden "Einteilchen-Linien" ^7S und ^5S führen.

Der analytische Wert dieser multiplet splitting

Strukturen liegt in der Information, die sich aus der Größe der Aufspaltung gewinnen lässt: sie wird bestimmt durch die Zahl der ungepaarten Elektronen in den E3d-Orbitalen, und durch das Ausmaß der Delokalisierung der E3d-Elektronen über die $M \rightarrow L$ MO's oder genauer, durch die Spin-Austauschenergie.

Dieser letzte Effekt ist als Ligandenfeld-Effekt in der Literatur bekannt und verursacht

- 1) den großen Unterschied von experimenteller Aufspaltung und nach Hartree-Fock berechneter Aufspaltung [33,34] von etwa 100% und
- 2) die Abhängigkeit der Aufspaltung von der Art der Liganden [34,37,38], die ungefähr der spektrochemischen Reihe folgt.

Insgesamt ist die Größe dieser Aufspaltung ein wesentlich sensibleres Maß für Bindungsverhältnisse in Verbindungen von 3d-Metallen als die chemische Verschiebung.

Nur wenig ist über Zahl und Energieaufspaltung der shake-up Satelliten zu sagen: die Zahl der Linien hängt von der Genauigkeit des verwendeten theoretischen Modells ab und ist in jedem Fall sehr viel größer als die experimentell auflösbare Zahl der Satelliten. Ihre Energieseparationen sind gegeben durch die möglichen Übergänge von hochliegenden Liganden-MO's in tiefliegende unbesetzte Metall-AO's [43] (etwa analog wie bei der UV-Spektroskopie). Im Bild des festen Zustands entspricht die Separation Hauptsignal - erster Satellit der Bandlücke und die Messung dieser Aufspaltung wurde daher bereits

zur Bestimmung der Bandlücke in Halbleitern und der Korrelationsenergie der Ladungsträger darin benutzt [29].

Die Fe 2p Spektren der GICs

Abb.6 zeigt typische Übersichtsspektren (continuous scan) für eine FeCl₃-GIC aus S40-Graphit und für auf Sigraflex Graphitfolie adsorbiertes FeCl₃. In Tabelle 4 sind die entsprechenden B.E. für die 2p_{1/2} und 2p_{3/2} Linien und die wichtigsten Satelliten aufgeführt, Tabelle 5 gibt eine Übersicht über entsprechende Literaturwerte.

Während das Spektrum b der GIC recht ähnlich dem des freien FeCl₃ ist (siehe Tabelle 5), ist das Spektrum a zu tieferen B.E. verschoben und vor allem ist die Intensität der Satelliten erheblich größer als in den übrigen Spektren und in denen der Literatur für FeCl₃-GICs [6].

Bemerkenswert ist weiter die breite und ungewöhnlich geformte Fe 2p_{3/2} Linie in Spektrum a (vergleiche die gleiche Linie in c). Die intensivste Struktur im 2p_{1/2} Zweig in Spektrum a ist nicht der Hauptpeak (Pfeil), sondern ein Satellit aus dem Fe 2p_{3/2} Zweig (Kreuz); im Raumtemperatur Spektrum b ist dieser Satellit deutlich schwächer und etwa so intensiv wie der 2p_{1/2} Hauptpeak.

Im Vergleich zu nichtleitendem massivem FeCl₃ ist die Satellitenstruktur bei adsorbiertem FeCl₃ bei normaler Intensität deutlich zu sehen. Die B.E. Fe 2p_{3/2}

Tabelle 4 Fe 2p XPS Daten

Zustand	Core Level	B.E. [eV]	Satelliten
adsorbiertes FeCl ₃	Fe 2p 1/2 Fe 2p 3/2	722.0 708.4	1.6, 2.8, 5.0, 6.8, 9.0 2.8, 3.8, 6.0, 10.4, 12.0
Probe S40 / FeCl ₃ / Cl ₂ (1 bar)			
intercaliert	Fe 2p 1/2 Fe 2p 3/2	723.2 708.0	1.6, 5.0 4.4, 8.8, 12.8
de-intercaliert	Fe 2p 1/2 Fe 2p 3/2	722.0 709.2	2.0, 5.0, 6.4 4.0, 5.6, 8.0, 12.8
Probe AF / FeCl ₃ / Cl ₂ (10 bar)			
intercaliert	Fe 2p 1/2 Fe 2p 3/2	724.0 711.2	2.4, 3.8, 5.4, 7.2, 9.2, 10.6, 11.8, 14.0 2.4, 4.4, 6.2, 8.2, 9.8, 12.2
de-intercaliert	Fe 2p 1/2 Fe 2p 3/2	723.4 710.4	2.2, 5.8, 7.0, 8.4, 10.8, 12.6, 14.6 1.8, 3.8, 6.2, 8.0, 9.8, 11.0

Tabelle 5 Satelliten-Strukturen für FeCl_2 und FeCl_3 aus der Literatur

Verbindung	Core Level	Abstand vom Hauptpeak [eV]	Ref.
FeCl_2	Fe 2p 1/2	5.7	42
	Fe 2p 3/2	4.3	42
		4.7	43
	Fe 3s	5.6	34
FeCl_3	Fe 2p 1/2	1.65, 3.25, 4.95, 6.35, 8.05, 10.00, 11.75	37
	Fe 2p 3/2	1.40, 3.00, 4.80, 6.35, 8.40, 10.45, 12.00	37
		4.4	34
		4.4	43
	Fe 3s	6.2	34
	Fe 3s 7s	1.70, 3.35, 4.70, 6.35	37
	Fe 3s 5s	1.75, 3.35, 4.70, 6.50, 9.60, 21.80	37

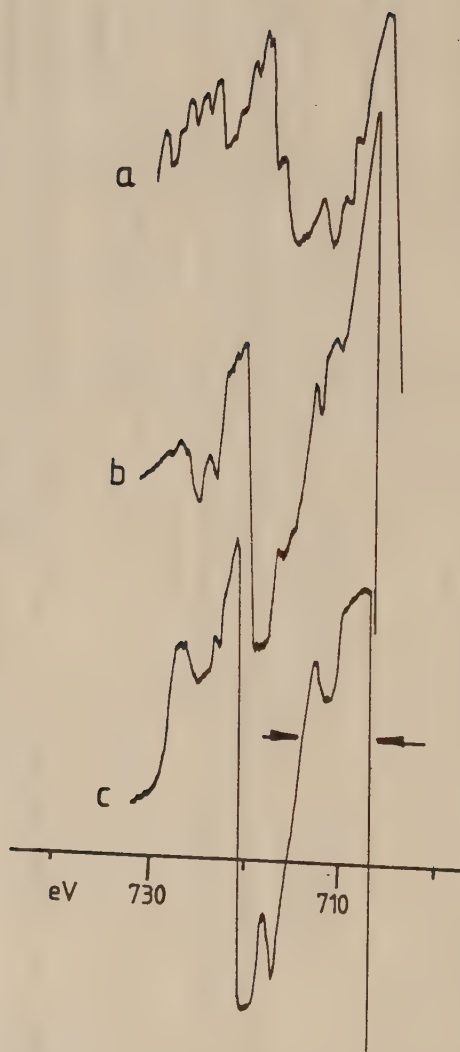


Abb.6 Fe 2p XPS (continuous scans) für eine GIC (S40 / FeCl_3 / Cl_2 / 1 bar); a) bei 100 K, b) bei 300 K und c) für adsorbiertes FeCl_3 auf Sigraflex bei 300 K. Markierungen siehe Text; die beiden horizontalen Pfeile kennzeichnen den Bereich, für den die "Hochauflösungsspektren" gemessen wurden.

ist durch den geringen Relaxationsshift von 710.8 eV (massives FeCl_3) auf 708.4 eV zurückgegangen. Zur Adsorption wurde die Graphitfolie zuerst in einer 0.1 m Lösung von FeCl_3 in THF geschüttelt, dann im Hochvakuum (10^{-4} Pa) getrocknet und mit Cl_2 -Gas bei 100°C nachbehandelt.

Alle gemessenen B.E. sind niedriger als die von freiem FeCl_3 , die relativen Verschiebungen werden von Relaxationsshift und Madelungbeiträgen beherrscht und liegen in einer vernünftigen Größenordnung (keine Änderung des Valenzzustands); die oben angeführten Bedenken gegen eine detaillierte Interpretation chemischer Verschiebungen lassen eine weitere Diskussion der Daten als zumindest nur spekulativ erscheinen.

Man erkennt aus solchen Spektren, daß

- 1) der eingelagerte vom de-intercalierten Zustand auch im Fe 2p Spektrum unterschieden werden kann (siehe Diskussion des C 1s Teils) und daß
 - 2) der wesentliche Unterschied eine drastische Erhöhung der Satellitenintensität im eingelagerten Zustand ist.
- Ferner wird klar, daß unterschiedliche Eisenspezies - sofern sie vorhanden sind - in den Fe 2p Spektren ohne wesentliche Verbesserung der Auflösung nicht nachgewiesen werden können.

Das Fe 2p Spektrum einer Probe AF / FeCl_3 / Cl_2 / 10 bar ist in Abb.7 vor und nach Auslagerung durch Lufteinwirkung dargestellt. Bemerkenswert ist die gute Reproduzierbarkeit des Satellitenspektrums (siehe Abb.6

und Tabelle 4) in beiden Subspektren. Die Auslagerung erfolgte infolge intensiver Oberflächenchlorierung bei dieser Probe wesentlich langsamer als in den bei 1 bar Cl_2 dargestellten GICs. Nach einem Tag an Luft trat nur eine Verbreiterung der Linien auf, die augenfällige Veränderung

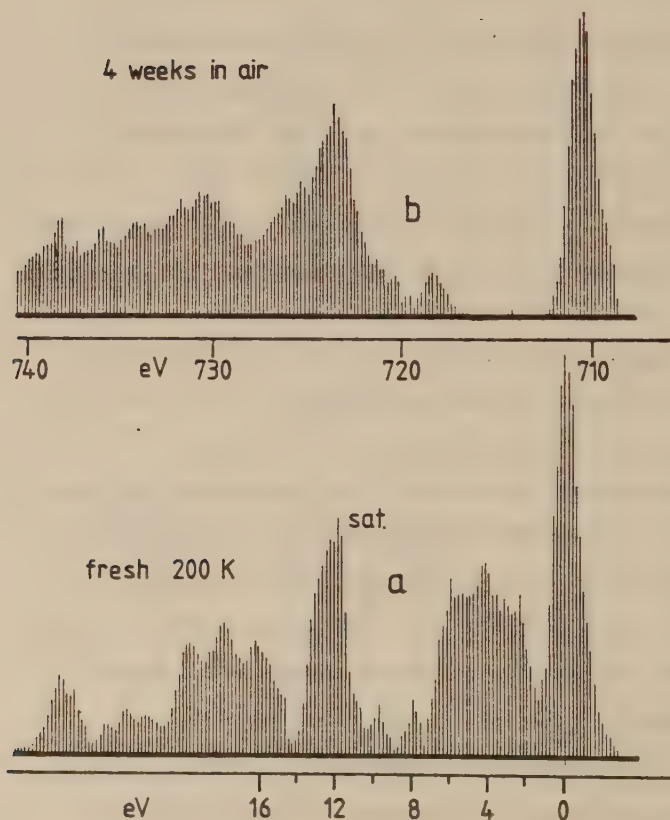


Abb. 7 Fe 2p XPS für das Präparat AF / FeCl_3 / Cl_2 / 10 bar: a) im frischen Zustand, b) nach 4 Wochen Luftteinwirkung. Die untere Skala bezieht sich auf das Fe 2p $3/2$ Hauptsignal (0.0 eV).

in Spektrum 7b trat erst nach Wochen des Luftzutritts auf. Auch in diesen beiden Spektren erkennt man die Überlagerung des $2p_{1/2}$ Hauptsignals mit dem Satelliten bei 12.0 eV aus dem $2p_{1/2}$ Zweig ("sat." in Abb.7a). Wohl eher zufällig ist die relative chemische Verschiebung für die Auslagerung mit +0.8 eV ebenso groß wie die Veränderung des Fermi-Niveaus von 0.8 eV [22].

Um die Aussagen der Fe 2p Spektren noch weiter zu vertiefen, wurde für die Probe AF / FeCl₃ / Cl₂ / 1 bar eine homogene große Präparation (25 g GIC) hergestellt und mit der Punkt-für-Punkt-Messmethode versucht, ein optimal aufgelöstes Fe $2p_{3/2}$ Spektrum zu erhalten. Die Abb.8 und Tabelle 6 zeigen das Ergebnis; es wurde nur das obere Viertel des Peaks dargestellt, die unteren drei Viertel besitzen keinerlei Struktur (siehe Einschub in Abb.8). Die Daten wurden für alle drei Fälle aus 10 Messungen mit jeweils 2 Probenpräparationen gemittelt.

Alle Spektren zeigen nun eine normale Peakform (Mischung aus Gauss- und Lorentz-Verteilungen) und die ungewöhnliche Linienform in Spektrum a der Abb.6 folgt aus der Überlagerung von mindestens zwei Fe 2p Spektren mit ihren anomal intensiven Satellitenstrukturen.

Abb.8a zeigt durch die Strukturen unterhalb von etwa 711 eV, daß sich zumindest in der unter Ar gelagerten Probe mindestens zwei verschiedene Eisensorten befinden, wofür bereits die entsprechenden Mössbauerspektren (siehe Kapitel 2) sprechen. Das Intensitätsverhältnis von etwa 1 : 1 für die beiden Eisensorten wird allerdings durch

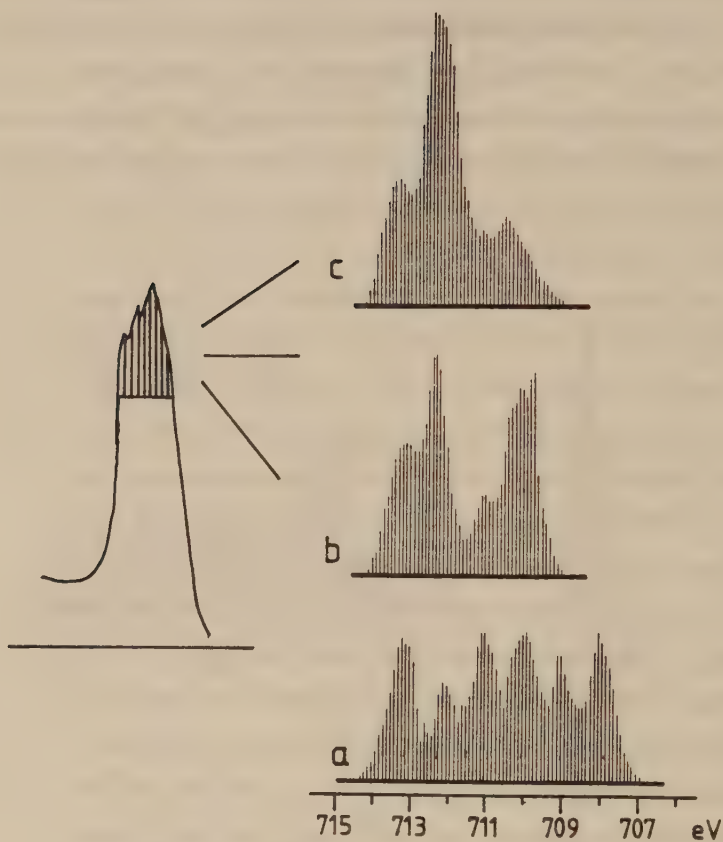


Abb.8 Aufgelöste Fe 2p 3/2 Spektren von AF / FeCl₃ / Cl₂ / 1 bar;
der Einschub zeigt die Lokalisierung der Strukturen auf dem Peakprofil
a) 10 Tage unter Ar aufbewahrt, b) nach 10 Stunden Luftzutritt,
c) nach 24 Stunden Luftzutritt

die Mössbauer-Daten nicht reproduziert.

Im weitgehend de-intercalierten Zustand (Abb.8c) ist das Fe 2p3/2 Spektrum dem von reinem FeCl₃, und dem in der Literatur [6] für die Graphitverbindung angegebenen Spek-

trum sehr ähnlich, lediglich die Struktur bei etwa 710 eV unterscheidet dieses Spektrum von dem des FeCl_3 ; die Aufspaltung und das Intensitätsverhältnis des Satelliten (bei etwa 714 eV) entspricht ebenfalls den Beobachtungen für reines FeCl_3 (siehe Tabellen 4,6).

Im Zustand der teilweisen Auslagerung (siehe XRD, Kapitel 2) liegt ein Spektrum vor, das deutlich aus zwei Fe-Sorten mit normalem Intensitätsverhältnis der Satelliten besteht (Abb.8b). Dieses Verhältnis ist 0.48 für den Satelliten bei 1.4 eV und 0.37 für den Satelliten für freies FeCl_3 bei 3.0 eV (die Zahlen beziehen sich auf die integrale beobachtbare Intensität des Fe $2p_{3/2}$ Subspektrums).

Tabelle 6 gibt eine Zuordnung der drei Spektren auf der Basis von zwei Hauptlinien und von normalen Intensitäten der Satelliten für den ausgelagerten Zustand, sowie deutlich erhöhten Intensitäten für die weiter entfernten Strukturen (2.2 eV, 3.2 eV und 5.4 eV) im eingelagerten Zustand.

Die Intensität des am nächsten zum Hauptsignal gelegenen Satelliten (1.2 eV) ist offenbar sehr gering oder zumindest nicht erhöht durch die Einlagerung. Dies erklärt sich aus der unterschiedlichen Ursache für diesen Satelliten gegenüber den anderen Strukturen: aus einem allgemeinen MO-Schema für MX_6 -Komplexen folgt, daß der 1.2 eV Satellit einem intra-atomaren Übergang $3d^n a_{1g} \longrightarrow 4s^n a_{1g}$ und nicht einem Ligand - Zentralatom shake-up Prozess zuzuordnen ist. Da aber nur letztere

Tabelle 6 Fe 2p 3/2 Teilspektren für $\text{AF/FeCl}_3/\text{Cl}_2$ (1bar)

Behandlung	Bindungsenergie in eV	Zuordnung der Satelliten (Pos. in eV)	
		Spezies 1	Spezies 2
keine, frisch	707.9	a)	---
	709.0	---	a)
	710.1	2.2	---
	711.2	3.3	2.2
	712.3	---	3.3
	713.3	5.4	---
10 Std. an Luft	710.2	---	a)
	711.2	---	1.0
	712.2	a)	---
	713.4	1.2	---
24 Std. an Luft	710.5	---	a)
	712.2	a)	1.7
	713.5	1.2	---

a) Position der wahrscheinlichen Hauptlinie

Übergänge von der Veränderung der Fe-Cl Bindungspolarisierung durch die Einlagerung im Graphit beeinflußt werden, ist das unterschiedliche Verhalten der Intensitäten erklärt.

Die Fe 2p Spektren der photochemisch dargestellten Proben [1,19] sind wesentlich komplizierter, aber sehr gut reproduzierbar für verschiedene Präparationen. Unterschiedliche Darstellungsbedingungen [19] wirkten sich in den Spektren nicht nachweisbar aus wegen der geringen Informationstiefe und einer Kontamination mit freiem FeCl₃ (dies erforderte immer Spektrensubtraktion).

Wie für die konventionell dargestellten GICs ergibt sich ein intensiviertes und reproduzierbares Satellitenpektrum (die Pfeile in Abb.9 zeigen die Position der Satelliten von Abb.8a). Wiederum täuscht ein Satellit des Fe 2p_{3/2} Zweiges (Kreuz in Abb.9a) das Fe 2p_{1/2} Hauptsignal vor, wie sich aus dem Vergleich von eingelagertem (Abb.9a) und ausgelagertem (Abb.9b) Zustand ergibt.

Aus Mössbauer-Daten (die hier nicht diskutiert werden) und der hohen Intensität des Spektrums im "Tal" zwischen Fe 2p_{3/2} und 2p_{1/2} lässt sich folgern, daß dieses Spektrum auf wesentlich mehr als nur zwei Sorten von Eisen 3+ und auch Eisen 2+ Verbindungen beruht. Da für jede dieser Spezies ein eigenes Satellitenmuster mit unbekannten Intensitätsverhältnissen in die experimentelle Struktur einzupassen wäre, wird auf eine bestenfalls spekulative nähere Auswertung dieser Spektren verzichtet.

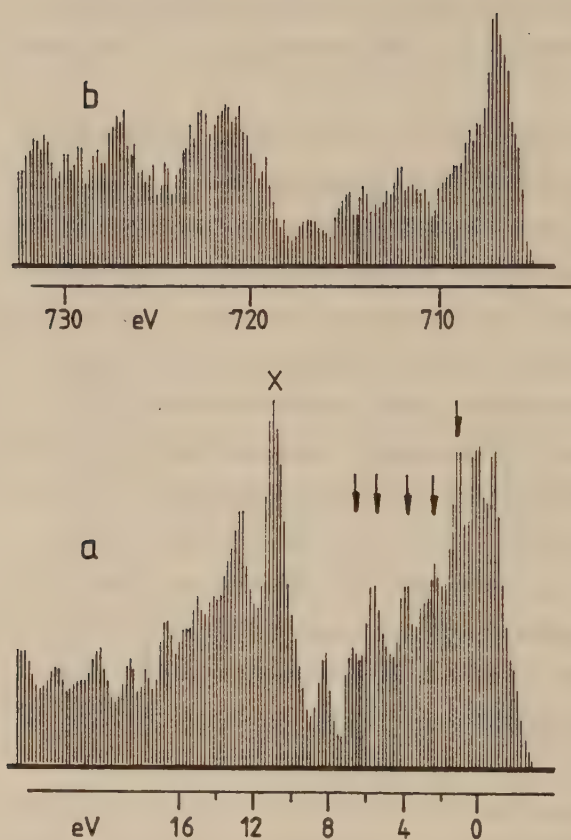


Abb.9 Typisches Fe 2p Spektrum einer nach dem photochemischen Verfahren hergestellten GIC. Das Kreuz markiert wieder einen Satelliten des Fe 2p 3/2 Subspektrums, die Pfeile deuten die Lage der Satelliten aus Abb.8a an; b) gleiche Probe nach 6 Stunden Lufteinwirkung.

Die Fe 2p Spektren der Eisen(II)-GICs unterscheiden sich deutlich von denen der Eisen(III)-GICs. Sie sind

- 1) viel intensiver als die der FeCl₃-GICs;

- 2) perfekt reproduzierbar für sehr unterschiedliche Proben (keine Abhängigkeit von Stufe oder Präparationsmethode);
- 3) offenbar viel komplexer als die der FeCl_3 -GICs, da die Satelliten nicht auflösbar sind.

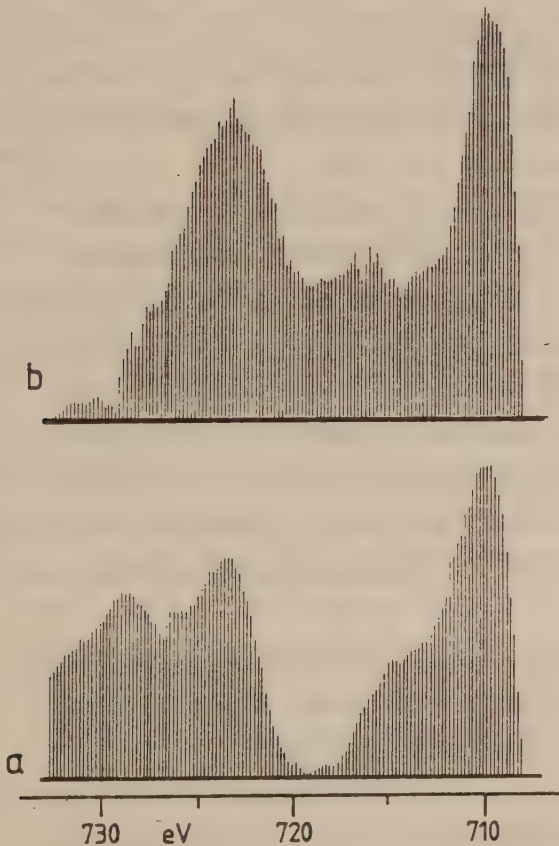


Abb.10 Fe 2p XPS einer FeCl_3 -GIC; Probe AF / FeCl_3 / Lösung / 350°C H_2 ; a) intercaliert, b) nach 2 Stunden Luftzutritt.

Die B.E. sind überraschend hoch und liegen nahe den Werten für freies FeCl_3 , und etwa 1.5 eV höher als üblicherweise reine Eisen(II)-Verbindungen (die Zahlen sind: 710.0 eV für Fe 2p_{3/2} und 723.4 eV für Fe 2p_{1/2}). Das Satellitenspektrum zeigt nur eine aufgelöste Struktur bei + 4.7 eV, dem Literaturwert für freies FeCl_2 , exakt entsprechend (siehe Tabelle 5).

Die Schultern bei 711.8 eV und 716.6 eV treten in freiem FeCl_2 nicht auf und deuten auf die Anwesenheit von mehr als einer Fe^{2+} Sorte hin.

Nach Auslagerung (siehe Kapitel 2) verschwinden diese Schultern und das ganze Spektrum wird schärfer. Spektren der Form in Abb.10b ähneln sehr denen von feinteiligen Eisenoxiden nach Oberflächenreaktionen [44]. Offenbar wird das ausgelagerte und hydratisierte FeCl_2 , zumindest an der Oberfläche schnell aufoxydiert und hydrolysiert; dieses Verhalten kann man bei reinem FeCl_2 (farblos) leicht direkt beobachten, es überzieht sich an Luft innerhalb einiger Stunden mit einer gelb-braunen dünnen Schicht.

Zusammenfassend lassen sich folgende Schlüsse aus dem Vergleich der Fe 2p Spektren von Eisenchlorid-GICs und den entsprechenden Chloriden ziehen:

- 1) die Veränderung der Fe 2p B.E. zwischen freiem und intercaliertem Zustand kann nicht als ein Einlagerungseffekt interpretiert werden;
- 2) es treten jedoch für Eisen(III)-Chlorid als Folge der Einlagerung in Graphit deutliche Veränderungen der

Satellitenstruktur auf;

3) diese Veränderungen fehlen für Eisen(II)-Chlorid Verbindungen;

4) es treten zwei Sorten von Eisenatomen für eingelagertes FeCl_2 (und wahrscheinlich auch für eingelagertes FeCl_2) auf;

5) Lufteinwirkung führt bei FeCl_2 -GICs zur Ausscheidung von freiem FeCl_2 mit normalem Satellitenspektrum, während FeCl_2 aus den GICs an der Oberfläche schnell Eisenoxid bildet.

Auf der Basis der Annahme, daß unversehrte FeCl_2 -GICs nur zwei Eisensorten enthalten, soll versucht werden, mehr über ihre Natur durch Vergleich von XPS- und Mössbauerdaten zu erfahren. Dabei ist allerdings die sehr unterschiedliche Informationstiefe beider Methoden sowie die Tatsache zu beachten, daß XPS eine typische Spektroskopie des angeregten Zustands ist, während die Mössbauerspektroskopie den Grundzustand erfasst.

Die Mössbauerparameter für die Absorptionen bei 0.47 mms^{-1} und 0.61 mms^{-1} zeigen, daß

- 1) beide Sorten oktaedrisch koordinierte Fe^{3+} -Ionen sind;
- 2) die eine Sorte praktisch identisch mit freiem FeCl_2 ist (0.47 mms^{-1}), während die andere Sorte eine messbar höhere 3s-Elektronendichte aufweist.

Daher lässt sich, dem Punktladungsmodell folgend, die Sorte mit 0.47 mms^{-1} (reines FeCl_2) dem XPS-Hauptsignal bei 709.0 eV zuordnen (freies FeCl_2 zeigt 710.5 eV); die andere Sorte führt zu dem Signal bei 707.9 eV.

Die ungewöhnliche Intensitäten der Satelliten be-
weisen, daß beide Spezies durch die Intercalation be-
einflußt sind und daß nicht nur eine Sorte ausschließlich
in lokalisierten Zuständen [6] Ladung vom Graphit über-
nimmt.

Angemerkt sei, daß eine Mischung von GIC und freiem
FeCl₃ ein Fe 2p Spektrum lieferte, das exakt die Summe
aus den Spektren der Abb.8a und 8b darstellt.

Der Vergleich von Mössbauer- und XPS-Daten wird
wesentlich durch die Gleichartigkeit der Veränderungen
der Spektren beider Methoden bei Luftzutritt zu den
GICs gestützt: nach 10 Stunden an Luft sind beide
Sorten im XPS noch sichtbar, aber beide sind ausgelagert,
wie die Satelliten zeigen. Bei längerem Luftzutritt ver-
schwindet langsam die Komponente bei tieferer B.E.
(0.61 mms⁻¹ im Mössbauer).

Tabelle 7 beweist genau die gleichen Vorgänge an
Hand des Mössbauer-Spektrums zweier verschiedener Proben;
deutlich verschieden ist die Zeitskala der Vorgänge im
das gesamte Volumen der Probe erfassenden Mössbauer-
Experiment. Das zeigt, wie fehlerhaft Schlüsse aus XPS-
Daten auf Eigenschaften des gesamten Festkörpers sein
können.

Für die großen S40-Flocken stimmen die Ergebnisse
beider Methoden (siehe Tabellen 4,7) wesentlich besser
überein, der starke Einfluß der Diffusion auf die Zer-
setzungsrate scheint die Oberflächenempfindlichkeit
von XPS zu kompensieren.

Tabelle 7 Teilflächen unter den Hauptabsorptionen in den Mössbauer Spektren von Eisen(III)chlorid GICs

Absorber hergestellt aus AF / FeCl_3 / Cl_2 (1bar)		
Behandlung	Absorption bei	
	0.61 mm ^s ⁻¹	0.45 mm ^s ⁻¹
frisch	0.25	0.57
7 Tage an Luft	0.53	0.29
20 Tage an Luft	0.18	0.75
Absorber hergestellt aus S40 / FeCl_3 / Cl_2 (1bar)		
Behandlung	Absorption bei	
	0.61 mm ^s ⁻¹	0.45 mm ^s ⁻¹
frisch	0.38	0.62
7 Tage an Luft	0.29	0.71
20 Tage an Luft	0.21	0.75

Es sei noch angemerkt, daß die B.E. Daten der S40-Proben für verlässlicher gehalten werden als die der GICs aus AF-Graphit, da bei S40-GICs keine Aufladung bemerkbar war und Oberflächenchlorierung durch das wesentlich andere Verhältnis von Basis- zu Prismenflächen nur untergeordnete Effekte hervorruft.

Eisen 3s Spektren

Grundsätzlich sind die Fe 3s Spektren sehr viel schwächer (etwa 1/10) als die Fe 2p Spektren und ihre Informationstiefe ist etwas größer als die der Fe 2p Spektren (siehe Abb.1). Eine typische Folge solcher Spektren zeigt Abb.11, es wurde die gleiche Probe verwendet, von der die Spektren der Abb.8 stammen. Zum Vergleich ist in Abb.11a auch das Fe 3s Spektrum von reinem FeCl₃ dargestellt. Die Pfeile dort zeigen die Positionen der Satelliten nach Literatur [37].

Das allgemeine Aussehen dieser Spektren folgt aus der Überlagerung einer deutlichen Doppellinienstruktur (⁵S und ⁷S final states) mit einem komplizierten Untergrund, der durch die Mehrelektronen-Wechselwirkung entsteht (siehe oben).

Für die Spektren des eingelagerten Zustands folgt sofort die Anwesenheit von zwei Eisensorten (Klammern über den Hauptpeaks).

Die Größe des multiplet splittings (m.s.) von

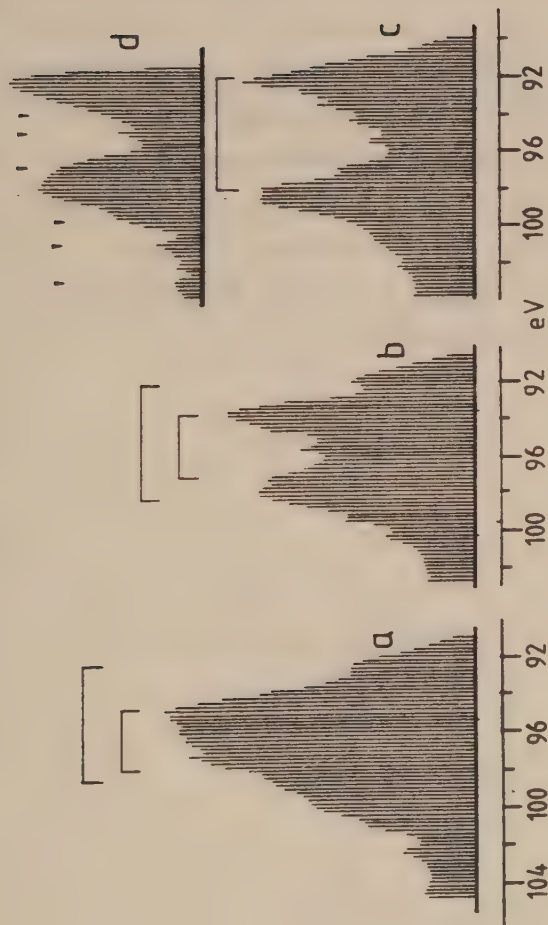


Abb.11 Typische Fe 3s Spektren von $\text{AF} / \text{FeCl}_3 / \text{Cl}_2$ / 1 bar; a) frisch, b) nach 10 Stunden Luftzutritt, c) nach 24 Stunden Luftzutritt und d) von reinem FeCl_3 . Die Klammern sind jeweils gleich lang, gleiche Peakpositionen wurden nach (Aufladungs)-Korrekturen um + 2.0 eV (b), + 1.0 eV (c) und + 1.8 eV (d) erreicht.

6.4 eV (6.2 eV bei den FeCl_3 -GICs) und 3.5 eV deutet daraufhin, daß wiederum die eine Eisensorte freiem FeCl_3 , sehr ähnlich ist, während die andere Sorte ($E = 3.5$ eV) eine wesentlich schwächere Polarisierung der Fe-Cl-Bindungen aufweist. Um den Effekt quantitativ zu würdigen, wurde eine Reihe von Vergleichsverbindungen gemessen, die Werte sind zusammen mit den Isomerieverschiebungen der Mössbauerspektren (bei Raumtemperatur relativ Eisenfolie) [45] in Tabelle 8 aufgeführt. Abb.12 zeigt daraus gewonnene Korrelationen.

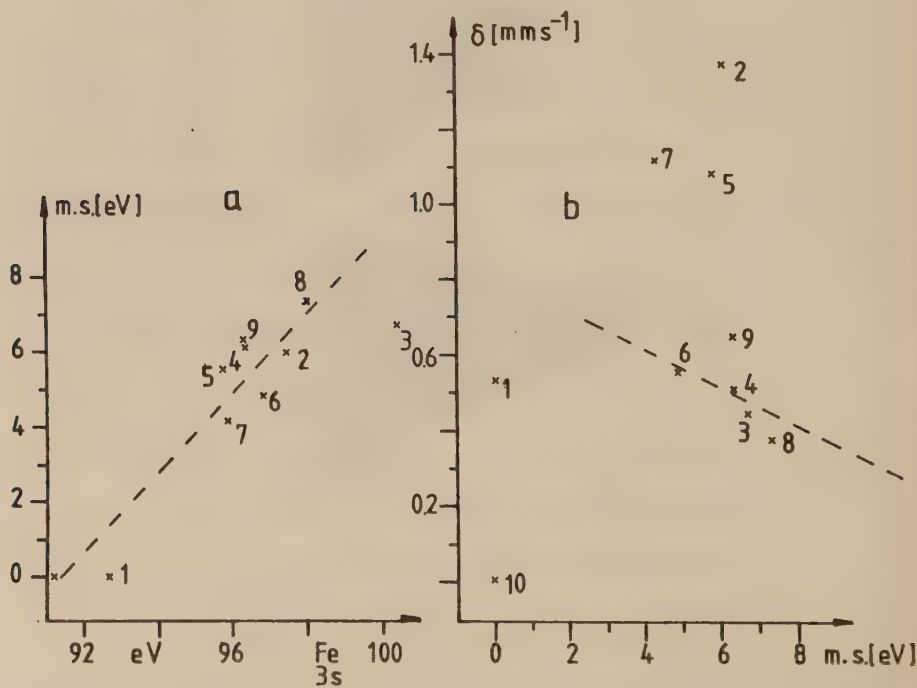


Abb.12 Korrelationen von Fe 3s XPS und Mössbauerdaten für einfache Eisenverbindungen. Die Zahlen beziehen sich der Reihenfolge nach auf die in Tabelle 8 aufgeführten Substanzen.

Tabelle 8 Korrelation von Fe 3s XPS Daten mit Mössbauer Parameter

Verbindung	Fe 3s XPS in eV		Mössbauer shift in mm s^{-1} I.S.	Nr. in Abb. 12
	B.E.	m.s.		
$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	97.2	0.0	0.53	1
FeF_2	97.4	6.0	1.37	2
FeF_3	100.4	6.7	0.45	3
FeCl_2	95.6	5.6	1.097	4
FeCl_3	96.4	6.2	0.46 - 0.53	5
FeBr_2	95.9	4.2	1.34; 1.12	6
FeBr_3	96.7	4.9	0.55	7
Fe_2O_3	97.9	7.3	0.38	8
FeS	96.3	6.3	0.65	9
$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	91.2	0.0	0.02	10

Aus Abb.12a lässt sich ablesen, daß die Größe des m.s. offenbar stark von den Donoreigenschaften des Liganden abhängt [37]. Aus Abb.12b folgt, daß

- 1) die Größe des m.s. weder von der Oxidationsstufe noch vom Spinzustand des Fe-Zentralatoms abhängt;
- 2) zumindest für die Fe^{3+} -Verbindungen auch die Isomerieverschiebung weitgehend nur von den Donoreigenschaften des Liganden abhängt;
- 3) bei den Fe^{2+} -Verbindungen die unterschiedliche Abschirmung der Kernladung durch Orbitaleffekte den Donoreffekt überwiegt.

Sowohl die beobachtete relative Isomerieverschiebung (0.16 mms^{-1}) als auch das m.s. (2.7 eV) für die beiden Eisensorten in den FeCl_3 -GICs werden somit durch die Korrelation der beiden Parameter einigermaßen verständlich.

Die Fe 3s Spektren der photochemisch dargestellten GICs sehen deutlich anders aus als die der über Gasphasen-Einlagerung gewonnenen GICs. Abb.13 gibt zwei typische Spektren für den eingelagerten (a) und den de-intercalierten Zustand (b) wieder. Sehr wahrscheinlich sind drei verschiedene Arten Eisen mit jeweils sehr ähnlichen Aufspaltungen von 6.2 - 6.7 eV anwesend; während zwei Sorten durch De-Intercalation abgebaut werden, bleibt die dritte (von der B.E. her ähnlich zu freiem FeCl_3) unbeeinflusst.

Aus den ähnlichen Aufspaltungen lässt sich der wichtige Schluß ziehen, daß die Wechselwirkung Graphit - FeCl_3 in diesen Verbindungen wesentlich schwächer ist, was gut mit der extremen Luftempfindlichkeit der Verbindungen

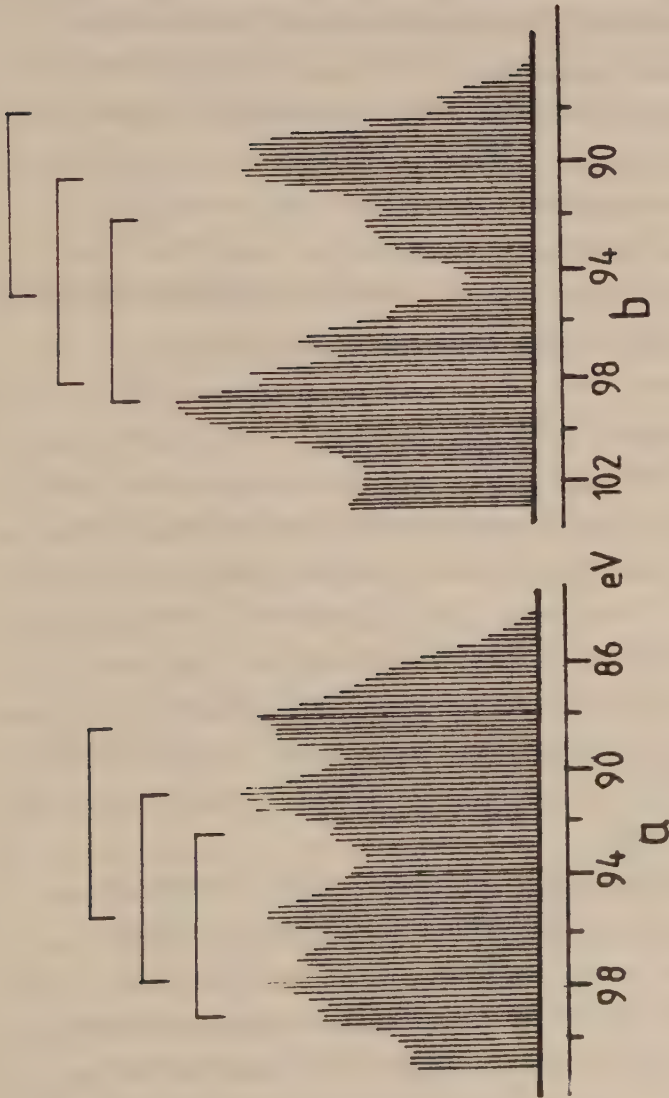


Abb.13 Fe 3s XPS für eine photochemisch dargestellte Probe a)
bei 100 K (noch eingelagert), b) bei Raumtemperatur (de-intercaliert).

übereinstimmt. Als Ursache wird die Koordination mit co-intercalierten organischen Molekülen (aus dem Photo-lyse-Prozess) angenommen; diese Solvatation sollte die Lewis-Acidität von FeCl_3 deutlich vermindern. Dieser Effekt stellt eine bemerkenswerte Parallele zu dem Versuch dar, in Donorgraphiten (wie C_{24}K) durch zusätzlichen Einbau von solvatisierenden Molekülen (C_6H_6 , THF), die nicht zum erhöhten Ladungstransport beitragende kovalente Graphit - Metall Wechselwirkung zu unterdrücken.

Für FeCl_2 -GICs wurden typische Spektren wie in Abb.14 erhalten. Wiederum treten zwei Arten Fe^{2+} auf. Die m.s.-Werte von 5.0 eV und 5.9 eV unterscheiden sich weit weniger als bei dem auf konventionellem Weg hergestellten FeCl_3 -GICs; sie liegen beide um den Wert von 5.6 eV für reines FeCl_2 . Für an Graphitfolie adsorbiertes FeCl_2 beobachtet man ebenfalls zwei Sorten Eisen mit ähnlichen Aufspaltungen (Klammern unter Abb.14a). Dadurch wird die Auffassung von FeCl_2 -GICs als Stapel von auf Graphit adsorbierten FeCl_2 -Schichten (siehe Kapitel 2) weiter gestützt.

Wie bereits oben diskutiert, ist die Ursache für das m.s. bei den Fe^{2+} -Verbindungen nicht eine unterschiedliche Elektronendichte in den Valenzorbitalen (hier hervorgerufen durch Ladungsübertragung vom Graphit), sondern ein reiner Geometrieeffekt (Kernabschirmung), der auch zu den unterschiedlichen Quadrupolaufspaltungen im Mössbauerspektrum dieser GICs führt [1,44].

Nach erfolgter Auslagerung tritt bei diesen GICs

eine Fe 3s Struktur mit einer Aufspaltung von 7.0 eV auf, die dem Fe 3s Spektrum von Fe_2O_3 sehr ähnlich ist (die Aufspaltung für Fe_2O_3 beträgt 7.3 eV). Die gleiche Beobachtung wurde bei den Fe 2p Spektren gemacht.

Abschließende Zusammenfassung

Die kritische Würdigung der vorliegenden XPS-Daten führt zu folgenden Aussagen:

- 1) während der Synthese der GICs tritt eine irreversible Oxidation (Chlorierung) des Graphits ein, deren Ausmaß weitgehend von den Darstellungsbedingungen abhängt. Jede Behandlung der GICs erhöht den Oxidationsgrad deutlich (Auslagerung an Luft, Erwärmen im Vakuum, etc.);
- 2) auch XPS zeigt die hohe Empfindlichkeit der GICs gegen Wärmebehandlung und vor allem gegen Luftzutritt;
- 3) die in Kapitel 2 aufgestellte Hypothese einer Oberflächenschicht von Chlor und/oder HCl , die die Stabilität des eingelagerten Zustands bestimmt, wird gestützt;
- 4) sowohl die Fe 2p als auch die Fe 3s Spektren zeigen für unter verschiedenen Bedingungen eingelagerte Eisenchloride immer zwei verschiedene Eisensorten;
- 5) die Intensität der shake-up Satelliten in den Fe 2p Spektren ist für eingelagerte Eisenchloride deutlich erhöht gegenüber der der freien Eisenchloride;
- 6) das multiplet splitting der Fe 3s Spektren zeigt durch unterschiedliche Ladungsübertragung vom Graphit auf das

Eisenchlorid Unterschiede im Intercalationsmechanismus an und korreliert mit der Stabilität der GICs gegen Luft.

Mehr grundsätzlich lässt sich, vor allem aus der Diskussion der Metall-XPS-Feinstruktur, zeigen, daß bei der Einlagerung von Metallchloriden wohl weniger eine Ladungsübertragung von den Kohlenstoffschichten auf die Metallionen stattfindet, als vielmehr subtile Änderungen in den Bindungsverhältnissen zwischen Metallion und Liganden auftreten. Sind allerdings weder tiefliegende leere Metallzustände vorhanden und/oder ist die Polarisierung der Metall - Ligand Bindungen zu stark, weicht das System in die Bildung diskreter komplexer Anionen aus, die in Nebenreaktionen bei der Intercalation gebildet werden (SbF_6^- oder AlCl_4^- in Graphit).

Leider brachte auch diese Untersuchung wenig Informationen über die chemische Natur der zwei Eisensorten im eingelagerten Zustand, die jetzt aber mit großer Sicherheit nachgewiesen wurden.

Literaturverzeichnis

- [1] Part I of this paper, to be published in J.Chem.Soc. Faraday Trans.I
- [2] S.B.Dicenzo, S.Basu, G.K.Wertheim and D.M.Buchanan; Ext.Abstracts 15th Bienn.Conference on Carbon, Philadelphia (1981), p.76
- [3] P.Pfluger, P.Oelhafen, H.U.Künzi, R.Jeher, E.Hauser, K.P.Ackermann. M.Müller and H.J.Güntherodt; Physica, 99B, 395 (1980)
- [4] G.K.Wertheim, P.M.Th.vanAttekum and S.Basu; Solid State Comm., 33, 1127 (1980)
- [5] R.Schlögl and H.P.Boehm; Preprints Carbon '80 Int. Carbon Conf. Baden-Baden (1980), p. 114
- [6] G.K.Wertheim, P.M.Th.vanAttekum, H.J.Guggenheim and K.E.Clements; Solid State Comm., 33, 809 (1980)
- [7] B.Bach and J.M.Thomas; Preprints Carbon '72, Int. Carbon Conf. Baden-Baden (1972)
- [8] R.Schlögl and H.P.Boehm; Ext.Abstracts 14th Bienn. Carbon Conf.. Penn State Univ.(1979) 308
- [9] R.Schlögl and H.P.Boehm; Ext.Abstracts 15th Bienn. Conference on Carbon, Philadelphia (1981), p.182
- [10] R.W.Joyner and F.L.Vogel; Synth.Met., 4, 85 (1981)
- [11] P.Boolchand, W.J.Bresser, D.McDaniel and K.Sisson; Solid State Comm., 40, 1049 (1981)
- [12] L.Streifinger, H.P.Boehm, R.Schlögl and R.Pentenrieder; Carbon, 17, 195 (1979)
- [13] R.Pentenrieder and H.P.Boehm; Rev. Chim. Min.,submitted
- [14] R.Schlögl and H.P.Boehm; Carbon, submitted
- [15] B.Feuerbacher, B.Fitton and R.F.Willis in: Photoemission and the electronic properties of surfaces; J.Wiley, New York (1978), p.12 ff.

- [16] B.Hupfer, H.Schupp, J.D.Andrade and H.Ringsdorf;
J.Electr.Spectr.Rel.Phenom., 23, 103 (1981)
- [17] J.Szajman, J.Liesegang, J.G.Jenkin and R.C.G.Leckey;
J.Electr.Spectr.Rel.Phenom., 23, 97 (1981)
- [18] J.Szajman and R.C.G.Leckey; J.Electr.Spectr.Rel.
Phenom., 23, 83 (1981)
- [19] G.R.Millward, J.M.Thomas, W.Jones and R.Schlögl;
Inst.Phys.Conf.Ber. 61, 8, 399 (1981)
- [20] W.C.Nieuwpoort, D.Port and P.Th.vanDuijnen;
Phys.Rev.B, 17, 91 (1978)
- [21] E.V.Mielczarek and D.A.Papaconstantopulos;
Phys.Rev.B, 17, 4283 (1978)
- [22] J.J.Ritsko and E.J.Mele; Physica, 99B, 425 (1980)
- [23] T.Krapclev, R.Ogilvie and M.S.Dresselhaus; Ext.
Abstracts 15th Bienn. Conference on Carbon,
Philadelphia (1981), p.115
- [24] B.Bach;
- [25] R.Schlögl and H.P.Boehm; Preprints Carbon '80
Intern. Carbon Conference, Baden-Baden (1980), p.89
- [26] R.Juza and H.Seidel; Z.Anorg.Allg.Chemie, 317, 73
(1962); G.R.Henning; J.Chem.Phys., 20, 1443 (1952);
see also W.Rüdorff in: Advances in Inorganic Chemistry
and Radiochemistry, Eds. H.J.Emeléus and A.G.Sharpe;
Vol.1, Academic Press, New York (1959), p.253
- [27] A.Héroid; Bull.Soc.Chim.France, 1955, 999
- [28] J.G.Hooley; Carbon, 5, 333 (1970)
- [29] D.A.Shirley in: Photoemission in Solids, Vol.1,
Eds. M.Cardona and L.Ley, Topics in Applied Physics 26,
Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York (1978)
- [30] G.Wendin; Structure and Bonding, 45, Springer Verlag
Berlin, Heidelberg, New York (1981)
- [31] K.S.Kim; Chem.Phys.Lett., 29, 234 (1974);
Phys.Rev.B, 11, 2177 (1975)

- [32] S.Larsson; Chem.Phys.Lett., 32, 401 (1975)
- [33] C.S.Fadley and D.A.Shirley; Phys.Rev.A, 2, 1109 (1970)
- [34] J.C.Carver, G.K.Schweitzer and T.A.Carlson;
J.Chem.Phys., 57, 973 (1972)
T.A.Carlson; Discussions Faraday Soc. 1, 30 (1975)
- [35] T.Wuilleumier and M.O.Drause; Phys.Rev.A, 10,
242 (1974)
- [36] K.S.Kim; Phys.Rev.B, 11, 2177 (1975)
- [37] M.Scrocco; Phys.Rev.B, 23, 4381 (1981)
- [38] M.Scrocco; J.Electr.Spectr.Rel.Phenom., 19, 311 (1980)
- [39] S.Larsson; J.Electr.Spectr.Rel.Phenom., 8, 171 (1976)
- [40] L.J.Matienzo, W.E.Swartz Jr. and S.O.Grim; Inorg.
Nucl.Chem.Letters, 8, 1085 (1972)
- [41] S.Bagus, A.J.Freeman and S.Sasahi; Phys.Rev.Lett.
20, 850 (1973)
- [42] B.Wallbank, J.G.Mair and C.E.Johnson; J.Electr.Spectr.
Rel.Phenom., 5, 259 (1974)
- [43] T.A.Carlson, J.C.Carver, L.J.Saethre, F.G.Santibáñez
and G.A.Vernon; J.Electr.Spectr.Rel.Phenom., 5,
247 (1974)
- [44] M.Rauscher, Doctoral Thesis, University of Munich (1979);
A.Zettler, unpublished work
- [45] tables in: N.N.Greenwood and T.C.Gibbs:
Mössbauer Spectroscopy, Chapman and Hall, London, (1971)
- [46] S.Hüfner and G.K.Wertheim; Phys.Rev.B, 7, 2333 (1973)

Darstellung und Charakterisierung von Graphit-Einlagerungs- Verbindungen mit Zinn(IV)-Verbindungen

Zusammenfassung

Auf verschiedenen und teilweise neuartigen Wegen gelang die Einlagerung von SnCl_4 (als SnCl_6^{2-}), $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ in Graphit. Als besonders erfolgreich erwies sich das neue photochemische Verfahren (siehe Kapitel 2). Durch XRD, Mössbauer-, XPS- und NMR-spektroskopische Untersuchungen konnten alle diese Verbindungen als Akzeptor-GICs mit sehr geringer Wechselwirkung zwischen Graphit und den teilweise polymer vorliegenden Gastmolekülen charakterisiert werden.

Vor allem durch die NMR-Spektroskopie (^1H , ^{13}C , ^{119}Sn) und durch die thermische Zersetzung im Massenspektrometer konnte die durch Miteinlagerung von organischen Molekülen (Lösungsmittel und deren Photolyseprodukte) komplizierte Natur dieser GIC teilweise charakterisiert werden; es zeigt sich, welchen enormen Einfluß die Reaktionsbedingungen bei der Intercalation auf die Eigenschaften solcher GICs haben.

Einleitung

Unter den vielen erfolgreich in Graphit eingelagerten Verbindungen finden sich auffallend wenige der Elemente der vierten Hauptgruppe; im Falle des Zinns findet sich

eine Erwähnung über die Intercalation von SnCl_4 aus $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ [1] und eine neue Mitteilung [2] berichtet von der Einlagerung von SnCl_4 und $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$. Jüngst wurde die Intercalation von Chloriden der Elemente der vierten Hauptgruppe aus Salzschnmelzen beschrieben [3].

In der vorliegenden Arbeit wurde die Einlagerung von Zinn-Verbindungen versucht, da mit solchen GICs allgemeine Eigenschaften der Graphitverbindungen mit mehreren spektroskopischen Methoden untersucht werden können. Das Zinn-Zentralatom kann durch Mössbauer-, Photoelektronen- und NMR-Spektroskopie untersucht werden, eingeführte Alkylgruppen erlauben durch ^1H -NMR ausführliche Untersuchungen über die Beweglichkeit der eingelagerten Moleküle.

Im folgenden werden zuerst synthetische Wege für die Reaktion von Graphit mit SnCl_4 , $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ und $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$, die Charakterisierung durch XRD und die Elementaranalyse beschrieben. Danach werden Mössbauer-Daten, XPS-Resultate und die Ergebnisse der NMR-Messungen diskutiert. Abschließend wird durch thermische Zersetzung die Miteinlagerung einer Reihe von organischen Molekülen nachgewiesen; diese bestimmen weitgehend die Eigenschaften der erhaltenen GICs.

Experimentelles zur Darstellung

Es wurden zwei Naturgraphite der Graphitwerke Kropfmühl (Passau) mit den Bezeichnungen AF und S40 verwendet. AF ist ein feingemahlener Pudergraphit mit hohem Anteil

an rhomboedrischer Modifikation [6]; S40 ist ein Flockengraphit mit 0.2 bis 1.0 mm Teilchengröße, der ebenfalls thomboedrische Modifikation in mit XRD nachweisbarer Konzentration enthält (eine eingehende Beschreibung dieser Graphit findet sich im 1. Kapitel und in [4], [5]).

Die Verwendung von Graphiten mit rhomboedrischer Modifikation ist bei neuartigen Synthesen insofern von großem Vorteil, als sich die Einlagerung nachweisen lässt, auch wenn sie sich nicht durch neue (001) Reflexe direkt erkennen lässt (Fehlordnung, Auslagerung während der Messung etc.), weil die rhomboedrische Modifikation bei der Wiederauslagerung in die hexagonale übergeführt wird. Das Verschwinden der (101) Reflexe der rhomboedrischen Modifikation dient als Nachweis einer Reaktion des Graphits mit (neuartigen) Gastmolekülen[6,7].

Zinn(IV)-chlorid (Merck, Darmstadt) wurde ohne weitere Behandlung eingesetzt. $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ wurde nach dem Grignard-Verfahren dargestellt wobei durch nachfolgende Reinigung des Produkts über $(^n\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ die Halogenfreiheit des Zinntetramethyls sichergestellt wurde. $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ wurde durch Reaktion stöchiometrischer Mengen $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ und SnCl_4 und nachfolgender Destillation in reiner Form gewonnen. Alle Lösungsmittel waren GC-rein (Säule 3m, Carbowax C + 0.1 % SP 1000, N_2 40 ml/min, 120°C). CCl_4 wurde stets im Dunkeln gereinigt und aufbewahrt.

Alle Reaktionen wurden mit 50 mmol Graphit (bei allen Versuchen sowohl S40 wie AF) und den Zinnverbindungen im Molverhältnis 12 : 1 und 5 : 1 durchgeführt; bei

Reaktionen in Lösungsmitteln wurden stets 50 ml flüssige Phase verwendet. Gasphasenreaktionen wurden in Bombenrohren (25 cm x 14 mm l.W.), die unter Vakuum (10^{-1} Pa) abgeschmolzen waren, durchgeführt.

Alle Reaktionen wurden in Schlenkgeräten aus Duranglas (Lichtabsorption ab 325 nm) durchgeführt, als Lichtquelle diente eine 100 W Mitteldruck-Quecksilberdampflampe. Reaktionszeiten waren jeweils 6 Stunden, 24 Stunden und 72 Stunden.

Syntheseverfahren und deren Ergebnisse

Allgemein wurden folgende fünf Verfahrensweisen ausgewählt:

- 1) die klassische Methode der Reaktion aus der Gasphase mit und ohne Zusatz von Chlorgas;
- 2) Reaktion aus Lösung bei verschiedenen Temperaturen (Rühren oder Rückflußkochen);
- 3) Reaktion nach dem photochemischen Verfahren;
- 4) photochemische Reaktion unter Zusatz von Chlorokomplexbildnern;
- 5) Austauschreaktion gegen Brom oder Kalium.

Das Reaktionsschema der Abb.1 zeigt die Reaktionen zur Einlagerung. Es sei hier vorweggenommen, daß in allen Fällen, in denen eine Reaktion erfolgte, nur SnCl_6^{2-} -Ionen und nie SnCl_4 -Moleküle intercaliert waren. Die besten Erfolge wurden mit den photochemischen Reaktionen 4 und 6 erzielt.

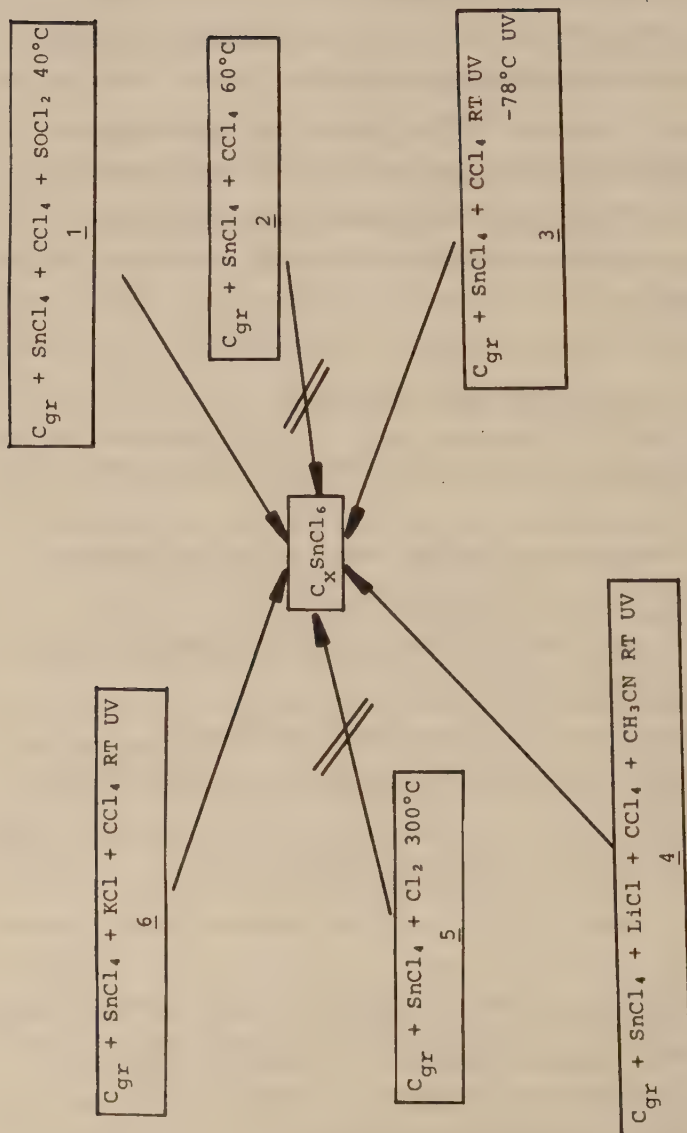


Abb. 1 Reaktionen zur Einlagerung von $SnCl_4$ in Graphit. Eingelagert wurde jeweils $SnCl_6^{2-}$. Es wurden keine Alkali-Gegenionen in den GICs gefunden.

Alkalichlorid wurde jeweils in der zur Komplexbildung des eingesetzten SnCl_4 als M_2SnCl_6 erforderlichen Menge eingesetzt. Nur bei Reaktion 6 wurde dieser Komplex, jedoch ausschließlich gebildet (IR). EDAX-Analysen zeigten, daß das Alkali-Gegenion in keinem Fall mit in den Graphit eingelagert worden war. GICs, wie sie in [2] beschrieben wurden, werden zuverlässig nach Reaktion 3 erhalten, wobei die kristalline Ordnung in c-Richtung umso besser ist, je tiefer die Reaktionstemperatur gewählt wird. Wie Reaktion 2 zeigt, ist die UV-Bestrahlung der Lösung entscheidend für die Einlagerungsreaktion.

In Übereinstimmung mit [3] konnte mit der Gasphasen-Methode keine Einlagerung nachgewiesen werden (Reaktionstemperaturen $300^\circ\text{C}/300^\circ\text{C}$, $200^\circ\text{C}/250^\circ\text{C}$, $270^\circ\text{C}/300^\circ\text{C}$, $320^\circ\text{C}/350^\circ\text{C}$).

Wesentlich schwieriger war die Einlagerung von $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ in Graphit. Aus den untersuchten Reaktionen, die in Abb. 2 zusammengestellt sind, wurden nur nach Methode 8 reproduzierbare GICs mit messbaren (001)-Interferenzen erhalten. Bemerkenswert waren noch folgende Ergebnisse:

- 1) diskrete (001)-Linien neben intensiven Reflexen des Graphits wies ein Produkt auf, das in einem abgeschmolzenen Quarzrohr mit einer $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ Atmosphäre bei 50°C und UV-Bestrahlung entstanden war. Viertägige Bestrahlung führte zur Reduktion des $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ zu roten Sn(II) -Verbindungen und zu einem Sn-Metallspiegel;
- 2) die Reaktion einer 0.1 molaren Lösung von $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ in THF mit einer kalten Suspension (0°C) von KC_2 in THF

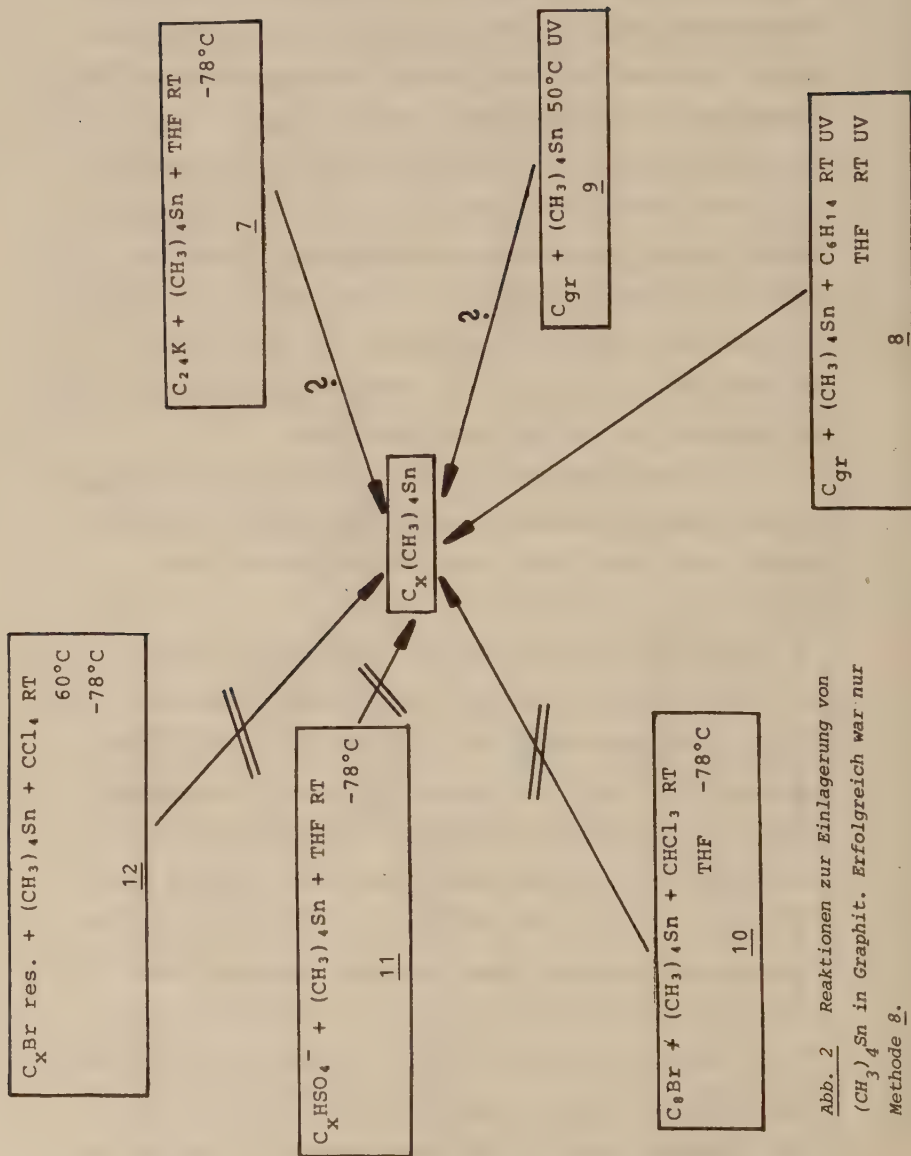


Abb. 2 Reaktionen zur Einlagerung von $(CH_3)_4Sn$ in Graphit. Erfolgreich war nur Methode 8.

- (blau) führte nach einigen Minuten zu einer deutlichen Gasentwicklung und Schwarzfärbung des Festkörpers. Mit EDAX ließ sich im Produkt Zinn innerhalb der Graphitflocken neben Kalium nachweisen, XRD zeigte das komplexe Beugungsbild ternärer GICs (siehe Kapitel 5);
- 3) die Reaktion von $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ in THF mit Bromgraphit, C_6Br , führte stets zu einer vierten Stufe des Bromgraphits und zur Bildung von $(\text{CH}_3)_3\text{SnBr}$ und CH_3Br ;
 - 4) erfolgreich intercalierte Produkte zeigten nach schlagartigem Erhitzen auf 500°C stets das typische Aussehen von exfoliiertem und geblähtem Graphit (SEM).

Sehr wahrscheinlich verläuft die Einlagerungsreaktion über eine $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ -Radikalzwischenstufe, wie die Reaktionsprodukte in den überstehenden Lösungen (Oligomethylzinnverbindungen und organische Polymere) nahelegen; im Graphit dürften sich danach ebenfalls Oligomethylzinnverbindungen, und nicht $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ befinden. Offenbar liegen zwischen den Graphitschichten leichtbewegliche Assoziate der Zinnverbindung vermischt mit eingelagerten Lösungsmitteln vor, die die Aufnahme eines Mössbauer-Spektrums auch bei 78 K noch nicht gestatten. Zur Überprüfung dieser Hypothese ist geplant, das Reaktionsprodukt aus der Reaktion von $(\text{CH}_3)_3\text{SnH}$ mit Graphit in Hexan bei 200 K und bei UV-Bestrahlung zu untersuchen: unter solchen Bedingungen sollten $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ -Radikale nahezu sicher auftreten.

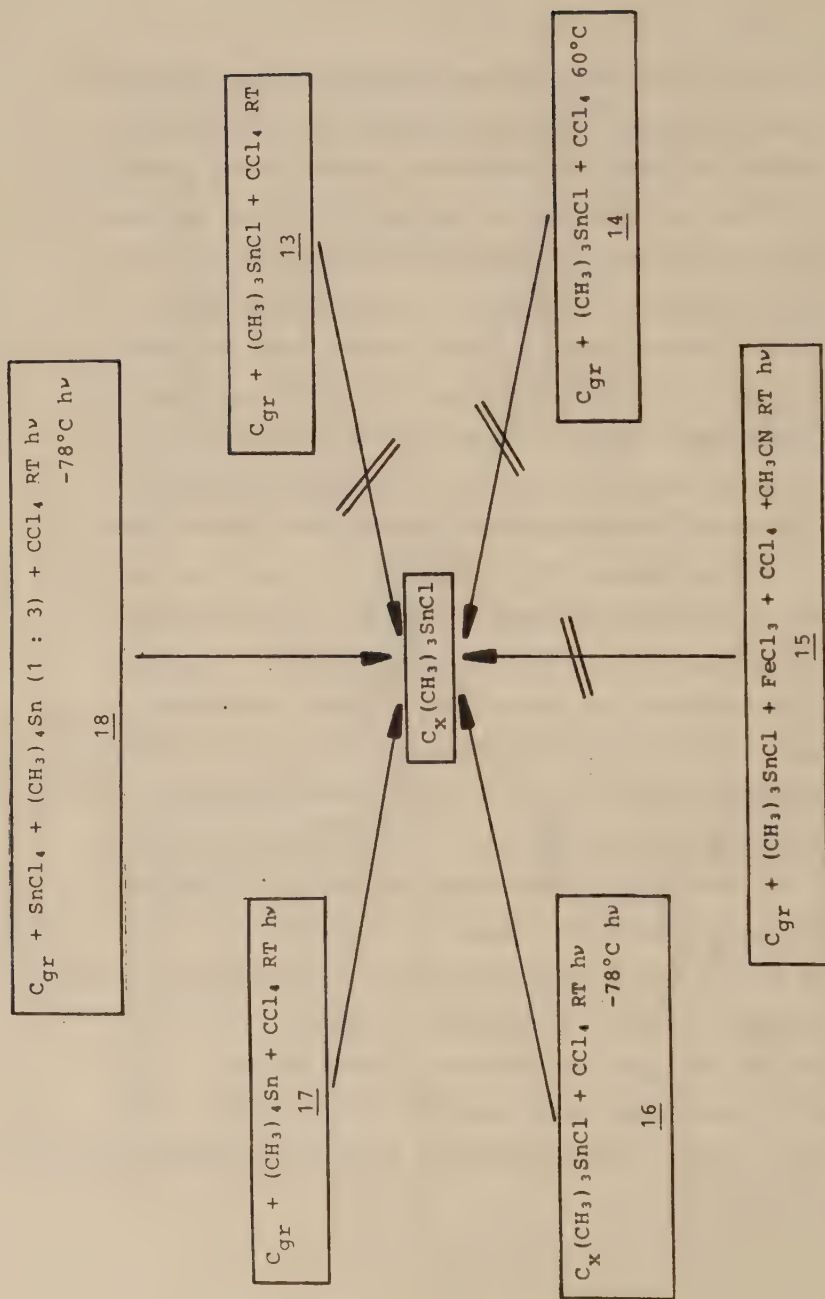


Abb. 3 Reaktionen zur Einlagerung von $(CH_3)_3SnCl$ in Graphit. Alle erfolgreichen Wege beruhen auf dem photochemischen Verfahren zur Erzeugung von Cl-Radikalen.

Etwas bereitwilliger lässt sich $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ in Graphit einlagern. Wie aus Abb.3 hervorgeht, wurden drei erfolgreiche Methoden gefunden, die im entscheidenden Schritt aber alle auf der photochemischen Methode beruhen; unterschiedlich ist nur die Entstehungsweise des Gastmoleküls. Da $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ immer der bessere Chlorid-Akzeptor als SnCl_4 ist, konnte nie SnCl_6^{2-} entstehen und daher wurde auch keine Konkurrenz von SnCl_6^{2-} und $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ bei der Einlagerung in Graphit beobachtet. Reaktion 18 stellt wohl den bequemsten Weg zur erfolgreichen Einlagerung von $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ in Graphit dar.

In Tabelle 1 sind die genauen Reaktionsbedingungen für eine Auswahl von nach diesen Methoden erhaltenen GICs zusammengestellt. Diese Auswahl von Verbindungen wurde spektroskopisch näher untersucht; sie wird daher im folgenden ausführlich charakterisiert.

Röntgenbeugung

Die Proben wurden an einem Phillips APD 10 Diffraktometersystem unter Schutzgasatmosphäre vermessen. In den Tabellen 2 und 3 sind die wesentlichen Resultate zahlenmäßig zusammengefasst.

GICs mit SnCl_6^{2-} zeigten üblicherweise relativ einfache Diffraktogramme, in denen nur geringe Mengen an freiem Graphit zu sehen sind (Markierung "G" in Abb.4). Abb.4 stammt von der Verbindung aus AF-Graphit aus Reaktion 4. Die Reflexe lassen sich als (001)-Interferenzen zweier verschiedener Stufen mit den I_c -Werten von 940 pm

Tabelle 1 Darstellungsbedingungen für ausgewählte GICs

Proben Nr.	Graphit	Reaktionsweg	Lösungsmittel	Reaktionszeit
3 7 8	S40 AF AF	SnCl_6^{2-} III VI I	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ CCl_4 $\text{CCl}_4 + 5\% \text{SOCl}_2$	1 d 1 d 3 d
9 10	S40 AF	$(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ VIII VIII	THF THF + 5% CCl_4	3 d 1 d
1 2 4 5 6	AF AF S40 AF AF	$(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ XVI XVIII XVIII XVI XVI	CCl_4 CCl_4 CCl_4 CCl_4 CCl_4	3 d +) 3 d 3 d 6 h 1 d

+) 30 Tage im Kontakt mit der Syntheselösung

Tabelle 2 Beobachtete Reflexe typischer 001 Serien

Type 1				Type 2				Type 3			
Probe: $\underline{2}$: $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$				Probe: $\underline{8}$: SnCl_6^{2-}				Probe: $\underline{10}$: $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$			
I_C : 974 pm				I_C : 1132 pm				I_C : 1286 pm			
2θ	I	d	001	2θ	I	d	001	2θ	I	d	001
11.5	m,b	8.245	001	16.25	s	5.454	002	20.80	s	4.270	003
18.2	m	4.874	002	23.75	s	3.746	003	27.70	vs	3.079	004
27.8	s	3.209	003	33.40	vw	2.894	004	42.35	s	2.132	006
46.2	w	1.961	005	41.50	w	2.270	005	50.55	w,b	1.807	007
56.6	w	1.626	006	50.60	w	1.884	006	57.60	w	1.600	008
								65.00	w	1.435	009

Type 4				Type 5			
Probe: $\underline{4}$: $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$				Probe: $\underline{9}$: $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$			
I_C : 1444 pm				I_C : 1697 pm			
2θ	I	d	001	2θ	I	d	001
12.20	m	7.255	002	10.50	m	8.425	002
18.50	s	4.796	003	21.20	s	4.191	004
24.80	m	3.590	004	26.40	vs	3.376	005
31.20	w	2.867	005	42.40	m	2.132	008
37.20	w	2.417	006	59.80	m	1.546	0010
43.50	w	2.080	007	71.70	w	1.230	0013

Wegen des sehr beschränkten Zuganges zu einem ausreichend ausgerüsteten Pulverdiffraktometer wurden nicht alle sichtbaren Reflexe vermessen.

Tabelle 3 I_C Werte in pm für ausgewählte GICs

Proben Nr.	type 1	type 2	type 3	type 4	type 5
$SnCl_6^{2-}$					
3	-	-	1296 ± 11	-	1876 ± 24
7	938 ± 6	-	-	1436 ± 29	-
8	-	1132 ± 15	-	1489 ± 25	-
$(CH_3)_4Sn$					
9	-	-	-	-	1697 ± 12
10	992 ± 48	1188 ± 14	1286 ± 20	-	1702 ± 30
$(CH_3)_3SnCl$					
1	998 ± 45	1185 ± 15	-	1447 ± 20	-
2	974 ± 7	-	-	-	1685 ± 18
4	941 ± 4	-	-	1444 ± 10	-
5	968 ± 24	-	-	-	-
6	978 ± 18	1178 ± 10	1285 ± 24	-	-

Die Fehlergrenzen sind Standardabweichungen in pm aus den Mittelwertbildungen von mindestens fünf 001 Reflexen je Serie.

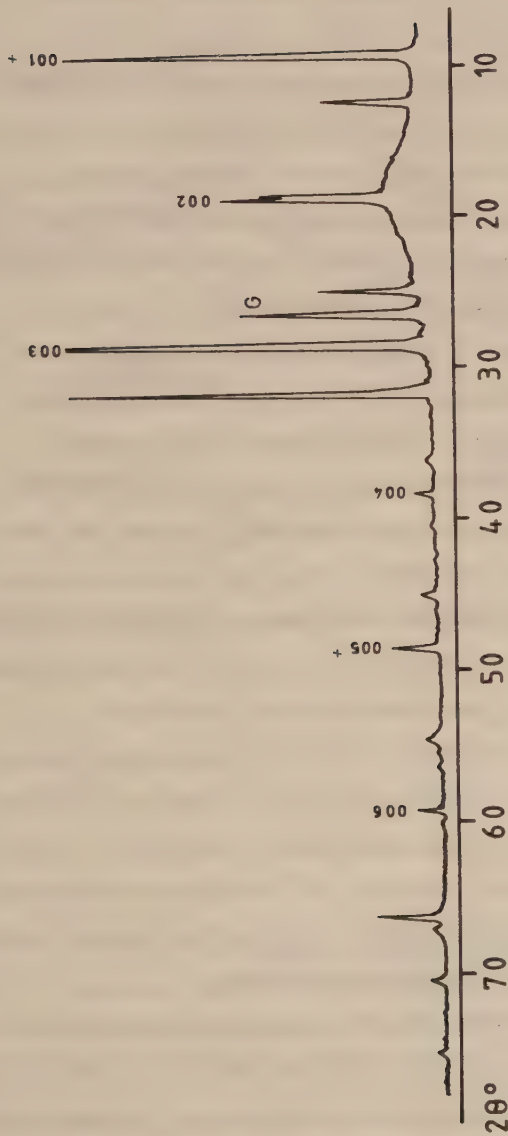


Abb. 4 Pulverdiffraktogramm von AF / SnCl_4 (4). Die (001)-Reflexe der ersten Stufe sind indiziert, die Markierung "G" bezeichnet den (002)-Reflex von freiem Graphit. Auffallend sind die zu hohen Intensitäten der markierten Reflexe (+).

($\pm 0.66\%$) und 1436 pm ($\pm 2.02\%$) indizieren, mögliche Reflexe [8] von KCl oder K_2SnCl_6 treten nicht auf.

GICs mit $(CH_3)_3SnCl$ weisen üblicherweise komplexe Beugungsdiagramme auf, die immer Serien von (001)-Interferenzen mehrerer Stufen zugeordnet werden können; weiterhin tritt ein komplettes Beugungsdiagramm von freiem Graphit hinzu. Abb.5 zeigt ein typisches Beugungsdiagramm. Reflexe von $(CH_3)_3SnCl$ müssen, wie eine Kontrollaufnahme zeigte, nicht in Betracht gezogen werden, da diese Verbindung etwa $10^\circ C$ unterhalb ihres Schmelzpunktes keine diskrete Braggreflexion mehr erzeugt.

Das untere Diffraktogramm in Abb.5 stammt von der gleichen Probe wie das obere Diagramm, nachdem die Beugungskammer 15 min belüftet worden war. Das Beugungsbild von freiem Graphit weist ein ungewöhnlich hohes Verhältnis der Intensitäten von (002) und (004) auf, was auf beträchtliche Stapelfehler der Graphitschichten hinweist. Die Anwesenheit messbarer Mengen rhomboedrischer Modifikation (Markierung "r" in Abb.5 unten) beweist, daß das relativ intensive Beugungsdiagramm in Abb.5a auf nicht umgesetzten Graphit, und nicht auf teilweise wieder ausgelagerten Graphit zurückgeht. Die unvollständige Reaktion war typisch für alle diese Verbindungen.

Allgemein wurden scharfe Röntgeninterferenzen nur von Proben erhalten, die vorher sorgfältig im Hochvakuum getrocknet worden waren. Nicht oder nur im Ölpumpenvakuum getrocknete Proben zeigten keine oder nur sehr diffuse Reflexe.

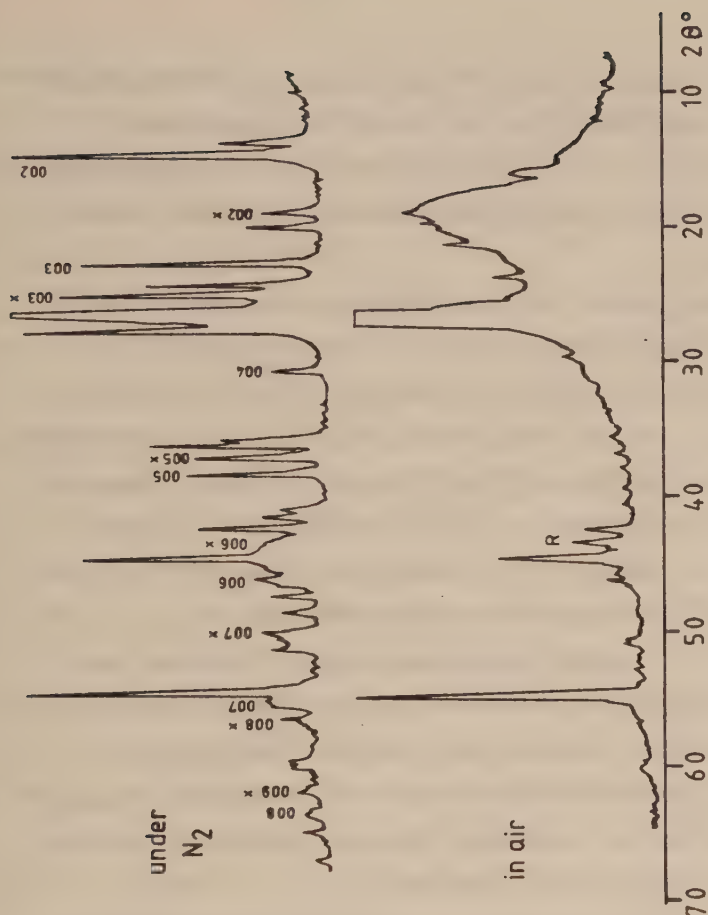


Abb. 5 GICs mit $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ zeigen üblicherweise komplexe Beugungsbilder. Die mit () markierten Reflexe stammen von einer ersten Stufe, die andere indizierte (001)-Serie ist der solvatisierten ersten Stufe zuzurechnen. Das Diagramm lässt sich mit den I_c -Werten 978 pm ($\pm 2.06\%$), 1182 pm ($\pm 0.85\%$) und 1285 pm ($\pm 1.87\%$) und den Interferenzen von freiem Graphit vollständig interpretieren. Im unteren Diffraktogramm fallen die (101) und (102) Reflexe von rhomboedrischem Graphit (Markierung R) auf; die Intensität von (101) ist durch einen Peak des Probenhalters verfälscht.

Die offensichtliche Miteinlagerung von Lösungsmittel dürfte daher sowohl für die zum Teil ungewöhnlichen I_C -Werte als auch für die Unabhängigkeit der Schichtabstände von der Art des Gastmoleküls verantwortlich sein (siehe Tabelle 3).

Unter anderem nach den relativen Intensitäten wurde folgende Zuordnung der Typen von (001)-Serien getroffen: jede Stufe weist zwei (001)-Serien für den normalen und für einen stärker solvatisierten Typ auf; das Lösungsmittel oder die organischen Spezies konnten auch durch langes Abpumpen nicht entfernt werden. Nach 36 Stunden im Hochvakuum bei Raumtemperatur ergab sich keine Änderung, nach Trocknen einer anderen Probe bei 60°C waren nur noch einige breite nicht indizierbare Reflexe zu sehen, und die Behandlung bei 100°C ließ nur noch freien, stark fehlgeordneten Graphit zurück; weiteres schnelles Erhitzen (15°/min) auf 500°C führte zur Blähung der Graphitflocken, was auf sehr stark fehlgeordnete Intercalation und/oder hohe Stufen hindeutet.

Typ 1 und 2 gehören zur ersten Stufe, während Typ 3 und 4 der zweiten Stufe zuzuordnen sind. Die unsolvatisierte 3. Stufe führt zu Reflexen des Typs 5, der hohe I_C -Wert der Probe 3 (1876 pm) wäre demnach als einer solvatisierten 3. Stufe zugehörig anzusehen.

Elementaranalysen

Zur Bestimmung von Zinn und Chlor wurden die Prä-

parate entweder mit $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$ (siehe Kapitel 2) oder durch Oxidation mit HNO_3 in siedender H_2SO_4 aufgeschlossen. Hierfür wurden spezielle Miniatur-Kjeldahlkolben mit 80 cm langen Schliffaufsätzen verwendet, um flüchtige Zinnverbindungen zurückzuhalten.

Chlorid wurde potentiometrisch titriert; Zinn wurde mittels AAS (Lachgasflamme) bestimmt. Diese Analysenmethode erwies sich als sehr störungsempfindlich, sie erforderte unbedingt salzfreie Lösungen (Aufschlußmethode 2).

Die analytischen Daten für die Verbindungen aus Tabelle 1 sind in Tabelle 4 aufgeführt. Auffällig ist der geringe Zinngehalt der Proben, nach der XRD würden Werte über 10% erwartet. Mit Hilfe des Blähtests und SEM/EDAX wurde sichergestellt, daß alle Proben wirkliche Einlagerungsverbindungen waren und daß keine Spuren intercalierter Substanz an den Graphitflocken anhafteten. Allgemein wurde dabei festgestellt, daß alle Proben nicht-umgesetzten Graphit enthielten. Der Gehalt an freiem Graphit (5 - 10%) allein erklärt jedoch nicht den geringen Zinngehalt.

Zusammen mit den allgemein zu hohen Cl/Sn Verhältnissen kann aus den Analysendaten der Schluß gezogen werden, daß neben der Zinnverbindung erhebliche Mengen von Lösungsmittel (siehe unten) mit eingelagert wurden; für SnCl_4 -Präparate ergibt sich der erste Hinweis auf die Anwesenheit von SnCl_6^{2-} -Komplexen.

Zusammenfassend lassen sich die Proben aus Tabelle 1 als wirkliche GICs charakterisieren. Sie enthalten offenbar miteingelagerte organische Moleküle, die auch die aufgeweite-

Tabelle 4 Elementaranalysen

Proben Nr.	%Cl	%Sn	Verhältniss Cl : Sn	Sn + Cl Gehalt [%]
SnCl_6^{2-}				
<u>3</u>	9.0	5.0	6.03	14.0
<u>8</u>	4.8	2.6	6.18	7.4
$(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$				
<u>9</u>	6.9	-	-	6.9
<u>10</u>	9.4	0.3	-	9.7
$(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$				
<u>1</u>	8.3	6.4	4.43	14.7
<u>2</u>	4.8	7.2	2.23	14.0
<u>4</u>	3.6	6.2	1.94	9.8
<u>6</u>	2.8	3.6	2.60	6.4

ten I_C -Werte bei der Röntgenanalyse erklären. Alle Präparate waren inhomogen und enthielten freien Graphit.

Mössbauer-Spektroskopie

^{119}Sn -Spektren wurden bei 78 K und unter Ausschluß von Feuchtigkeit während der Präparation der Absorber aufgenommen. Die Spektren wurden mit einem Transmissions-Spektrometer (constant acceleration) mit einer BaSnO_3 -Quelle erhalten. Alle chemischen Verschiebungen beziehen sich auf SnO_2 als Standard.

Ergebnisse

Es konnten, unabhängig von ihrem Zinngehalt, nicht von allen Proben Spektren erhalten werden. Offenbar war der rückstoßfreie Anteil, der in allen Proben sehr klein war (5% Effekt in 72 Stunden bei 30 mCi Primärleistung), in diesen Fällen zu klein. Soweit Spektren erhalten wurden sind ihre Parameter in Tabelle 5 zusammengestellt.

Die mit SnCl_4 hergestellten Proben erzeugten ein scharfes Singulett-Signal, das eine perfekte Tetraeder- oder Oktaeder-Symmetrie des Zinnatoms beweist. Die Isomerieverschiebung (I.S.) verringerte sich von 0.83 mms^{-1} bei SnCl_4 [10] auf 0.39 mms^{-1} , was auf deutlich erhöhte Elektronendichte am Zinnatom hinweist. Die Größe der Veränderung der Isomerie-Verschiebung ist für einen Intercalations-effekt viel zu groß, wie die Daten für die Akzeptor-GICs

Tabelle 5 Mössbauer Parameter für ausgewählte GICs

Proben Nr.	Intercalat	i.s. [mms^{-1}]	q.s. [mms^{-1}]	FWHM [mms^{-1}]	Güte der Anpassung
8	SnCl_6^{2-}	0.39	-	1.02	231
8	SnCl_6^{2-}	-0.11	-	1.02	507
1	$(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$	1.64	3.55	0.82	632
4	$(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$	1.41	3.55	0.85	672
5	$(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$	1.57	3.55	0.86	258
6	$(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$	1.41	3.53	0.83	509
					505

mit FeCl_3 , zeigen [11]. Nimmt man jedoch die Bildung von SnCl_6^{2-} an (I.S. von MgSnCl_6 : 0.49 mms^{-1} [12]), verringert sich der Einlagerungseffekt (die Übertragung von Elektronen aus dem Graphitleitungsband auf die SnCl_6^{2-} -Moleküle) auf die mit der Erfahrung vereinbare Größe von 0.1 mms^{-1} .

Rechnet man diese $\Delta\text{I.S.}$ mit Hilfe der bekannten Elektronendichte in Sn 5d [12] in die Veränderung der Elektronendichte im Sn 5s Orbital um, ergibt sich eine geringe Zunahme dieser Elektronendichte von etwa 1.5%; geht man zum Vergleich von SnCl_4 auf SnBr_4 über, nimmt die Sn 5s Elektronendichte um etwa 6% zu.

Nach mehrmonatiger Lagerung an Luft waren die Linien bei allen untersuchten SnCl_6^{2-} -GICs zu -0.11 mms^{-1} verschoben. Offenbar war Hydrolyse zu nicht-stöchiometrischem Zinnoxid aufgetreten, Hydrate von Zinnchlorid würden positive I.S. zeigen.

Von den $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ -Verbindungen konnte kein scharfes Mössbauer-Spektrum erhalten werden, es traten nur breite Absorptionen auf, die auf große Beweglichkeit der Zinnatome im Gitter hinweisen.

Die GICs mit $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ zerfielen in zwei Gruppen: einige Verbindungen gaben gute Spektren, die völlig symmetrische Dubletts aufweisen (Proben 1,4,6 aus Tabelle 1), von anderen Proben ließen sich jedoch keine Spektren erhalten (Probe 2 aus Tabelle 1).

Freies $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ ist fünffach koordiniert und bildet im festen Zustand Kettenpolymere [13,14], seine Mössbauer-Parameter sind I.S. = 1.42 mms^{-1} mit einer Quadrupolauf-

spaltung (Q.S.) von 3.33 mms^{-1} [14].

Der Feldgradiententensor ist unabhängig von Gitterwechselwirkungen [15] und sollte daher durch die Einlagerung und die Nachbarschaft der Graphitschichten zu den Zinnmolekülen nicht verändert werden. Das wurde auch experimentell dadurch bestätigt, daß auf Graphitfolie (Grafoil) adsorbiertes $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ keine Veränderung, weder in I.S. noch in Q.S., gegenüber dem freien Zustand zeigt [16]. Allerdings trat, bedingt durch eine Vorzugsorientierung der adsorbierten Moleküle ein beträchtlich großer Asymmetrieparameter auf; die Spektren der GICs dagegen sind völlig symmetrisch. Sie unterscheiden sich sowohl in I.S., wie in Q.S. von Spektren des freien $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$, was auf eine elektronische Wechselwirkung mit den Graphitschichten hinweist und eindeutig den intercalierten Zustand dieser Moleküle beweist.

Vergleichbare Veränderungen der Parameter wurden für Lewis-Säure Base Addukte von $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ gefunden; für $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl} \cdot \text{py}$ wurden ein I.S. von 1.53 mms^{-1} und ein Q.S. von 3.52 mms^{-1} beschrieben [17].

Das Lösungsmittel (CCl_4) kann nicht der Lewis-Donor sein, da eine tiefgefrorene Lösung von $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ in CCl_4 die Moleküle als vierfach koordinierte Monomere enthält und Mössbauer-Parameter von 1.17 mms^{-1} (I.S.) und 2.72 mms^{-1} (Q.S.) aufweist [18].

Die Richtungen der Verschiebungen der Parameter können einmal durch erweiterte Delokalisierung der Sn-Cl Bindungen (was zur Reduzierung der Elektronendichte in den axialen

MO's am pentakoordinierten Zinn führt), oder durch eine Umhybridisierung [14] erklärt werden. Die Spektren der GICs lassen sich in zwei Gruppen einteilen:

- 1) gleichbleibende I.S. und Zunahme von Q.S.. Die Veränderung der Richtung des Feldgradiententensors würde für eine Änderung der Hybridisierung in den äquatorialen MO's sprechen (Zunahme der p-Mischungskoeffizienten in LCAO);
- 2) gleichzeitige Zunahme von I.S. und Q.S.. Dieser Effekt würde für eine Zunahme des Abschirmkoeffizienten am Sn 5s Orbital sprechen, da eine Donorwirkung von $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ an den Graphit sehr unwahrscheinlich ist (siehe unten). Dies würde bedeuten, daß eine geringe Zunahme der Elektronendichte in den nahezu vollständig gefüllten valenznahen p- und d-Orbitalen unter dem Einfluß der Graphit p-Orbitale erfolgt (erwartete Akzeptor-Wirkung des Moleküls).

Diese Zunahme der Elektronendichte geht jedoch sicher nicht soweit, daß ein fünffach koordiniertes einkerniges Anion gebildet wird, wie die Parameter zum Beispiel für $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}_2^-$ mit I.S. = 1.24 mms^{-1} und Q.S. = 3.23 mms^{-1} zeigen.

Zusammenfassend lassen sich folgende Informationen aus den Mössbauer-Spektren ableiten:

- 1) SnCl_4 wird als SnCl_6^{2-} eingelagert und es lässt sich eine sehr geringe zusätzliche Zunahme der Elektronendichte am Zinnatom durch die Einlagerung nachweisen;
- 2) $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ ist im eingelagerten wie im freien Zustand pentakoordiniert und bildet wahrscheinlich Ketten von Chlor-verbrückten Molekülen zwischen den Graphitschichten (siehe Abb.6);

- 3) diese Ketten nehmen zusätzlich Elektronendichte entweder vom Graphit oder von einem organischen Donor auf. Als Donoren kommen Photolyseprodukte der Lösungsmittel in Frage;
- 4) offenbar existieren zwei Gruppen dieser GIC, die sich in der Größe der Ladungsübertragung unterscheiden (z.B. mit viel und mit wenig eingelagertem Donor);
- 5) die zusätzliche Ladungsdichte wird nicht auf das Zinnatom lokalisiert, sondern in die Sn-Cl Bindung übertragen.

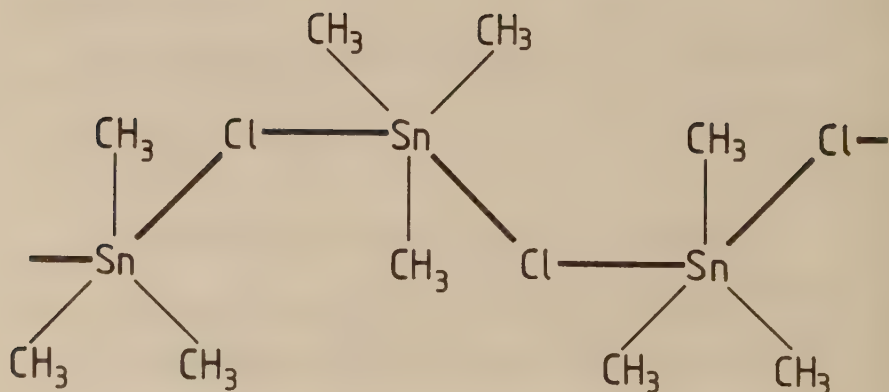


Abb. 6 Modell einer $[(CH_3)_3SnCl]_x$ Kette in Graphit. Möglicherweise tragen die Kettenenden ein Chloridion.

Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Alle Proben wurden mit kohlenstofffreiem Leitkleber auf Silberblöcken befestigt (sehr dünne aber kompakte Schichten) und bei 78 K vermessen. Da die Proben gegen Röntgenstrahlen sehr empfindlich sind, musste mit minimaler Anregungsenergie der Al-Röntgenröhre (15 kV, 7 mA) gearbeitet werden. Es wurde das AEI ES 100 Spektrometer mit den in Kapitel 1 beschriebenen Veränderungen [5] sowie ein Vielkanalanalysator (Wenzel PAM 200) benutzt. Alle Bindungsenergien (B.E.) beziehen sich auf Au 4f 7/2 (84.0 eV).

Zur Bestimmung der B.E. der freien Verbindungen wurden SnCl_4 , $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ und $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ aus 0.1 m CCl_4 - oder THF-Lösungen auf verschiedenen Substraten (Aktivkohle, Goldstaub und Platinfolie) adsorbiert, um die erheblichen Aufladungseffekte zu vermeiden. Alle diese Proben zeigten Monoschichtadsorption, wie aus dem Auftreten von shake-up coupling zu schließen war. Es ergaben sich Linienbreiten von 1.2 eV für Sn 3d 5/2 [19] und reproduzierbare B.E.-Werte (± 0.05 eV), die in Tabelle 6 zusammen mit denen einiger GICs aufgeführt sind.

Ergebnisse für SnCl_6^{2-} -GICs

Die Zinn-Spektren waren für die beiden vermessenen Zustände Sn 3d und Sn 4s um je 2.5 eV zu tieferer B.E. gegenüber SnCl_4 verschoben. Zwar entspricht die Richtung der Verschiebung den Erwartungen für eine Akzeptor-Verbin-

dung, der Betrag ist jedoch viel zu groß (siehe Kapitel 2 dieser Arbeit); ein wesentlicher Anteil dürfte, wie bei den Mössbauerdaten, auf die Bildung des Chlorokomplexes zurückzuführen sein (die B.E. für $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{py}$ beträgt 485.6 eV [20]).

Die Cl 2p Spektren sind ebenfalls deutlich zu tieferen B.E. verschoben, von den beobachteten 2.7 eV dürften etwa 2.2 eV auf Effekte zurückzuführen sein, die alle Rumpfniveaus gleichermaßen beeinflussen, und etwa 0.5 eV dürften auf eine erhöhte lokale Ladungsdichte am Chlor zurückführbar sein. Offenbar ist auch hier die Zinn-Chlor Bindung [10] der Akzeptor für die vom Graphit übertragene negative Ladung, die von den unmittelbar den Kohlenstoffschichten benachbarten Chloratomen deutlich wahrgenommen wird (allgemein ist allerdings die Empfindlichkeit von Cl 2p auf Veränderungen der Ladungsdichte größer als die von Sn 3d).

Das C 1s Spektrum ist, wie bei GICs üblich [10,21], in zwei Linien mit einer Separation von 1.8 eV aufgespalten (siehe auch Abb.7). Es wurden keine Veränderungen im Spektrum als Funktion der Temperatur bis 270 K beobachtet; an dieser Stelle setzte die Auslagerung unter den Bedingungen des Experiments ein.

Die Spektren der $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ Einlagerungsverbindungen waren, wohl wegen der hohen Flüchtigkeit von $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$, nur sehr schwach; falls die B.E. in Tabelle 6 richtig sind, deuten sie auf eine nur minimale Ladungsübertragung vom Graphit auf $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ hin.

Man könnte daraus schließen, daß wegen des Fehlens

einer Zinn-Chlor Bindung (als Akzeptor) nur eine schwache Wechselwirkung möglich ist. Bemerkenswert bleibt dann aber das ebenfalls aufgespaltene C 1s Signal; obwohl die Aufspaltung nur als deutliche Schulter am C 1s Signal sichtbar ist, ist sie auch in diesem Fall absolut typisch für den eingelagerten Zustand, da weder die im Spektrometer ausgelagerten Proben noch die Adsorbate an Aktivkohle diese Struktur aufweisen.

Die GICs mit $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ zeigten erhebliche Unterschiede in den Zinn-Spektren verglichen mit denen von adsorbiertem $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$.

Wie aus Tabelle 6 zu entnehmen ist, findet man die Sn 3d Linien für die GIC zu höherer B.E. verschoben, während Sn 4s und Cl 2p, wie erwartet, zu tieferer B.E. verschoben sind. Dieses Phänomen, das klar das Punktladungsmodell für B.E. verletzt, lässt sich mit Hilfe der Ergebnisse der Mössbauer-Spektroskopie wie folgt deuten:

die Gesamt s-Elektronendichte ist für eingelagertes $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ etwas größer als für die freie Verbindung. Zusammen mit dem ebenfalls erwarteten Madelung-Beitrag ergibt sich daher eine Reduzierung der Sn 4s B.E.. Die Ladungsübertragung vom Graphit in die Sn-Cl-Sn Brücken führt zu der ebenfalls erwarteten Reduzierung der Cl 2p B.E.. Die aus der Vergrößerung des Q.S. geforderte vergrößerte Abschirmung der stark anisotropen Sn 3d Orbitale führt, analog zu den wohlbekannten Fällen in Ba- und Tl-Verbindungen, zu einer Erhöhung der B.E.. Auch die XPS-Daten stützen daher die Annahme, daß die axialen MO's am

Tabelle 6 Absolute B.E. (XPS) für einige freie und eingelagerte Zinnverbindungen in eV

Probe	Sn 3d 3/2	Sn 3d 5/2	Sn 4s	Cl 2p
SnCl ₄ adsorbiert	495.4	487.2	137.3	200.8
<u>8</u> SnCl ₆ ²⁻ eingelagert	493.5	485.3	135.4	198.1
(CH ₃) ₄ Sn adsorbiert	494.0	485.7	135.8	-
<u>10</u> (CH ₃) ₄ Sn eingelagert	493.8	485.8	134.6	-
(CH ₃) ₃ SnCl adsorbiert	494.2	486.2	136.2	199.0
<u>1</u> (CH ₃) ₃ SnCl eingelagert	496.5	488.1	135.6	198.0

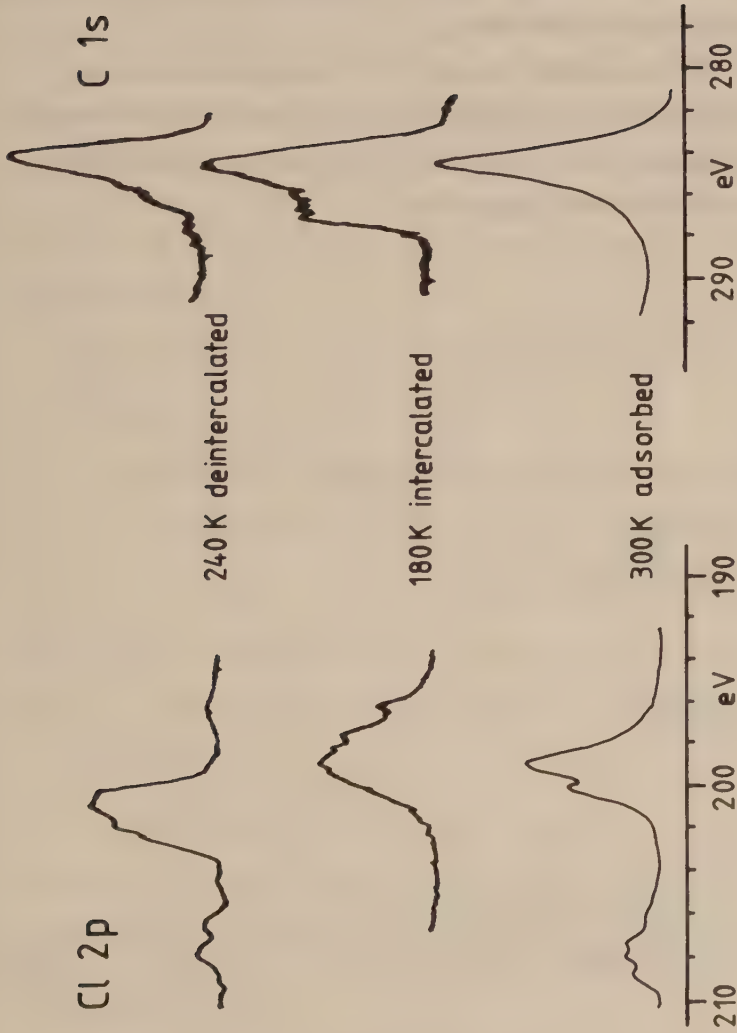


Abb. 7 XPS-Profile für eingelagertes und adsorbiertes $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$. Die C 1s Linie für die GIC bei 80 K ist der für SnCl_6^{2-} -GICs sehr ähnlich.

Zinn durch die zusätzliche Ladung (von den Kohlenstoff-Schichten stammend) an den Chloratomen stärker delokalisiert sind als im freien $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$.

Die Verbindung dieses ungewöhnlichen Effekts mit dem eingelagerten Zustand lässt sich durch die Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung der Sn 3d 5/2 Linie nachweisen (Abb.8):

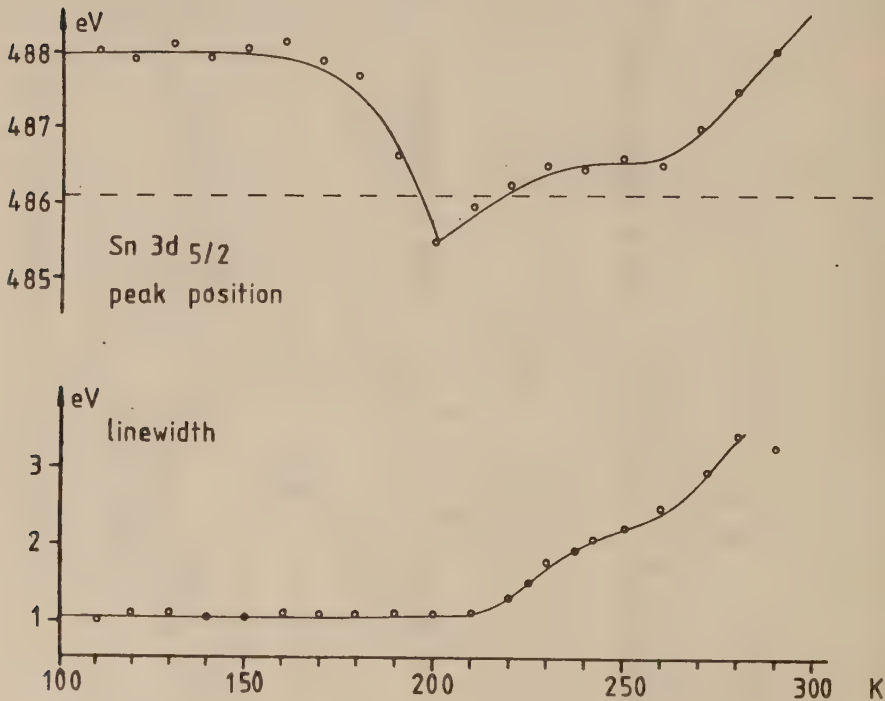


Abb. 8 Temperaturabhängigkeit von Lage und Linienbreite der Sn 3d 5/2 Emission (Probe 1). Bei 210 K tritt unter den Bedingungen der Messung Auslagerung ein.

Die Verschiebung zu höherer B.E. verschwindet (bei Probe 1) bei ungefähr 200 K, die absolute B.E. erreicht den Wert für adsorbiertes $(\text{CH}_3)_x\text{SnCl}$ (gestrichelte Linie in Abb.8); bei etwa 270 K steigt sie wieder deutlich an. Sowohl die Sn 3d als auch die Sn 4s B.E. erreichen bei etwa Raumtemperatur den Wert für massives $(\text{CH}_3)_x\text{SnCl}$, der zweite Anstieg ist auf die Ausbildung einer "dicken" Schicht $(\text{CH}_3)_x\text{SnCl}$ auf dem Graphit infolge De-Intercalation zurückzuführen.

Ein umgekehrter Kurvenverlauf ergibt sich für Sn 4s, die B.E. steigt bei 200 K von 135.6 eV auf 136.3 eV (Erklärung siehe oben).

Die veränderten B.E. zwischen 200 K und 270 K deuten auf eine Phasenumwandlung der GIC hin, die die Wechselwirkung von Graphit mit den Gastmolekülen in der Hochtemperaturphase deutlich reduziert. Dieser Effekt wirkt sich auch auf die Aufspaltung der C 1s Linie und die Komplexität des Cl 2p Spektrums aus (siehe Abb.7); die Veränderungen der Linienformen ließen sich bei Variation der Temperatur um 200 K mehrmals reproduzieren.

Die Breite der Sn 3d $5/2$ Linie verändert sich parallel mit der Linienlage; das lässt sich als Maß für den Aufladungseffekt ansehen. Der erste Anstieg zwischen 200 K und 270 K könnte auf den lifetime-broadening Mechanismus zurückgeführt werden.

Folgende Informationen lassen zusammenfassend aus den XPS-Daten ableiten:

1) die Bildung einer Akzeptor-GIC mit eingelagerten SnCl_6^{2-}

Ionen aus SnCl_4 und Graphit wird bestätigt;

- 2) $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ GICs weisen offenbar keine durch Elektronenübertragung hervorgerufene Verschiebung der Zinnlinie auf;
- 3) Verbindungen mit $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ zeigen eine geringe Verschiebung der Linien durch Elektronenübertragung; die Einlagerung bewirkt hier allerdings eine deutliche Veränderung des Gesamtspektrums durch kleine Unterschiede in der Molekülsymmetrie zwischen freiem und eingelagertem Zustand.

Dieser letztere Effekt ließ sich durch Messung der Temperaturabhängigkeit der Zinn-Spektren eindeutig auf den eingelagerten Zustand zurückführen.

NMR-Untersuchungen

Die Proben wurden in NMR-Rohren von 10 mm Durchmesser unter Ar eingefüllt, mehrmals unter Kühlung entgast und unter Ar abgeschmolzen. Alle Proben waren diamagnetisch, was an einer Faraday-Waage nachgewiesen wurde.

Die Messungen wurden an einem Bruker SPX 90 FT Weitlinienspektrometer in einem konstanten Magnetfeld durchgeführt. Alle Spektren wurden für Artefakte wie acoustic wringing, offset spikes und das ^1H -NMR-Spektrum des Glases korrigiert, indem von dem gemessenen FID ein off-resonance FID mit gleicher Zahl von Durchläufen subtrahiert wurde.

Bemerkenswerterweise konnte auch von reinem Graphit

ein ^1H -NMR-Spektrum erhalten werden; nach jeder FT-Operation wurde daher dieses Spektrum (Madagaskar-Flocke) von den Spektren der GICs ebenfalls subtrahiert.

Die variable Temperatureinheit wurde mit einem Chromel-Aluminium Thermoelement (im NMR-Rohr, mit Sand gefüllt) geeicht.

Die Meßparameter waren folgende:

- ^{13}C : 22.649 MHz, Standard C_6D_6 , 30° Pulse, 5s Pulsdelay, 50 kHz sweep, 200 Spektren summiert;
- ^{119}Sn : 35.574 MHz, Standard 1m SnCl_2 in 1m HCl , 30° Pulse, 5s Pulsdelay, 250 kHz sweep, 10000 Spektren summiert;
- ^1H : 90.028 MHz, Standard H_2O (auf TMS umgerechnet), 90° Pulse, 25 s Pulsdelay, 250 kHz und 1 MHz sweep, 250 und 100 Spektren summiert.

Ergebnisse der ^{13}C -NMR-Spektren

Die chemischen Verschiebungen (geschätzte isotrope shifts) werden relativ zu freiem Graphit, der 178 ppm zu höherer Frequenz relativ zu TMS verschoben ist, diskutiert.

Einige Spektren, aufgenommen bei Raumtemperatur, sind in Abb.9 dargestellt.

Verglichen mit ^{13}C -NMR-Spektren von Donor-GICs sind diese Spektren von sehr schlechter Qualität. Die extrem langen T_1 -Zeiten sind wahrscheinlich durch die geringe Zustandsdichte dieser GICs an der Fermikante bedingt und beweisen ebenso wie die geringen isotropen

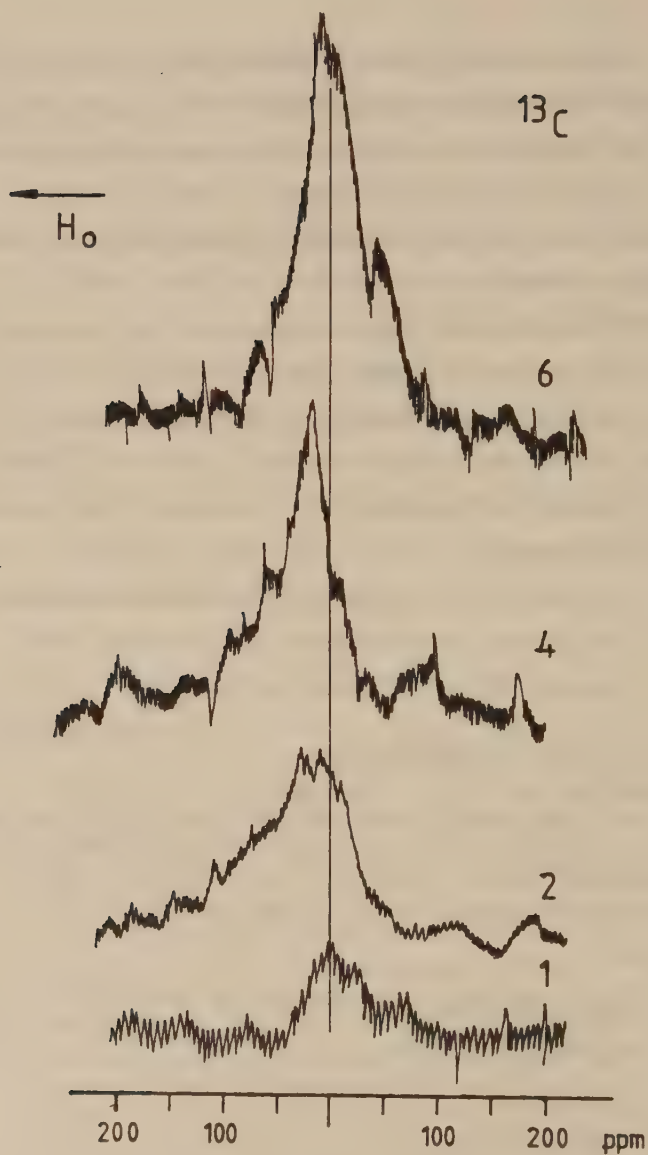


Abb. 9 ^{13}C -NMR-Spektren von GICs mit $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$. Die Referenzlinie markiert den isotropen shift von freiem Graphit relativ zu TMS.

Verschiebungen relativ zu freiem Graphit unzweifelhaft den Akzeptorcharakter dieser neuen Verbindungen. Die Linienbreite ist mit 30 - 50 ppm hoch im Vergleich zu anderen Akzeptor-GICs [22]. Die isotropen shifts von Probe 2 (18 ppm) und Probe 4 (13 ppm) und die Linienform dieser Spektren sind mit den Daten für C_8SO_3F recht gut vergleichbar [23]. Eine eingehende Analyse der Linienform (Anisotropie) ist bei der Qualität der vorliegenden Spektren jedoch aussichtslos.

^{119}Sn -NMR-Spektren

Von den Proben 1 und 4 (beide mit $(CH_3)_3SnCl$) konnten gute Spektren mit deutlicher Unterscheidbarkeit von Linie und Untergrund erhalten werden (die Spektren sind zwar nahezu rauschfrei, durch die lange Akkumulationszeit und die ungünstige Lage der Resonanzfrequenz wird jedoch keine gerade Basislinie erhalten). Abb.10a zeigt das bemerkenswert anisotrope Spektrum von Probe 1.

Die Resonanz reicht (relativ zu $(CH_3)_4Sn$, Pfeil in Abb.10) von -400 ppm bis zu +1800 ppm.

Für einen einzelnen Spinzustand in axial anisotroper Umgebung und in Wechselwirkung mit den umgebenden Graphit- π -Elektronen wurde das Modellspektrum in Abb.10c berechnet [24]. Dipol-Dipol-Kopplungen (Protonen) verbreitern das Spektrum zu der Linienform in Abb.10b. Diese Linie wurde unter Verwendung der Prozedur und des Rechenprogramms von [25] an das experimentelle Spektrum angepasst, um die Anisotropie-Parameter (in Abb.10) zu erhalten. Das Spektrum in Abb.10b ist mit einer Gauss-

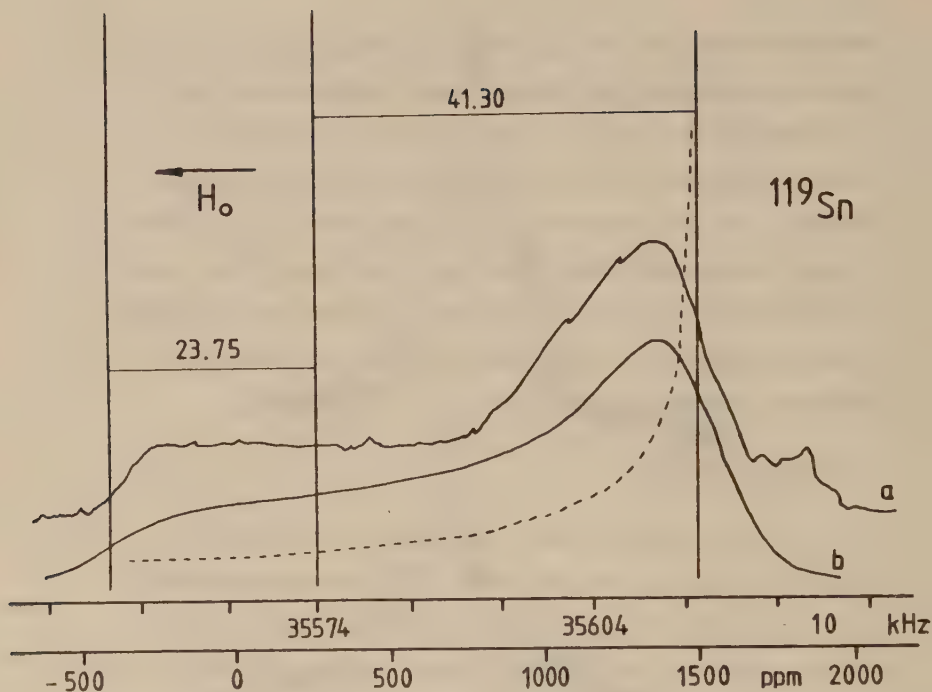


Abb. 10 ^{119}Sn -NMR-Spektrum von Probe 1 (300 K); a) experimentelles Spektrum, b) fit für einen axial anisotropen und durch Dipol-Dipol Kopplung verbreiterten Spinzustand, c) theoretisches Spektrum. Die Anisotropieshifts sind in kHz angegeben.

Funktion von 4 kHz Breite multipliziert um eine optimale Anpassung zu erzielen (der Wert von 4 kHz ist typisch für einen starren festen Zustand).

Die auffallend schlechte Übereinstimmung der ansonsten guten Anpassung in der Mitte des Spektrums wird auf Fehler beim Abziehen des Untergrund-FIDs und bei der Fourier-Transformation (line broadening Funktion) zurückgeführt.

Die Linienform sowie die hohe Anisotropie der chemi-

schen Verschiebung ($\delta_{||} = -412$ ppm oder $6.5 \cdot 10^{-4}$, $\Delta_{\perp} = 1490$ ppm oder $11.6 \cdot 10^{-4}$) unterstützen die oben entwickelte Vorstellung von Ketten von eckenverknüpften trigonalen Bipyramiden für den Zustand des bei Raumtemperatur eingelagerten $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$.

Der isotrope Shift ($\sigma_{\text{iso}} = 720$ ppm oder $5.57 \cdot 10^{-4}$) ist bemerkenswert groß im Vergleich zu freiem $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ (160 ppm) und deutet auf einen Knight-shift Beitrag hin. Dies würde eine Ladungsübertragung vom Graphit-System auf die Gastmoleküle bedeuten; wie oben (XPS, Mössbauer) ausgeführt, ist diese Ladung jedoch nicht notwendigerweise am Sn-Zentralatom lokalisiert. Die Größenordnung der Ladungsübertragung lässt sich aus der Knight-shift Differenz für halbleitendes $\alpha\text{-Sn}$ ($\sigma_{||} = 6.0 \cdot 10^{-4}$) und metallisches $\beta\text{-Sn}$ ($\sigma_{\perp} = 7.35 \cdot 10^{-4}$) [26] zu etwa 1% einer Elementarladung abschätzen, ein Wert, der gut mit der Schätzung aus den Mössbauer-Daten übereinstimmt.

^1H -NMR-Spektren

Diskussionswürdige Spektren wurden von nichteingelagerter organischer Phase der Probe 3 (SnCl_6^{2-} -Graphit) und von allen $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ -Proben erhalten. Die Spektren der $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ -Proben waren auffallend schmal und nahezu ununterscheidbar von denen des flüssigen $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$.

Das Spektrum von Probe 3 besteht aus mindestens zwei sich überlagernden Linien. Die Hauptkomponente ist eine breite Linie (7.6 Gauss²), welche auf ihrem Maximum eine schmale Linie (0.2 Gauss²) trägt, die eine isotrope Verschiebung von $+20$ ppm relativ zu TMS aufweist.

Die breite Linie lässt sich sehr gut mit einem festen, in gehinderter Rotation befindlichen Zustand von $C_2H_4Cl_2$ erklären [26], während die schmale Linie von gleichzeitig anwesendem flüssigem $C_2H_4Cl_2$ verursacht sein dürfte; offenbar liegen beide Aggregatzustände des "Lösungsmittels" gleichzeitig vor - Verunreinigungen oder "Oberflächeneffekte" werden durch die Beschaffenheit der Probe (völlig trocken und frei von Klumpen) ausgeschlossen.

Das feste Lösungsmittel könnte das $SnCl_6^{2-}$ solvatisieren, während das flüssige $C_2H_4Cl_2$ die in großer Zahl vorhandenen Hohlräume zwischen den Graphitschichten zum Teil ausfüllen würde (vgl. Diskrepanz von XRD und chemischer Analyse). Nimmt man an, daß T_1 für die breite Linie die Größenordnung von 10 s besitzt, dann wären etwa 2/3 des $C_2H_4Cl_2$ flüssig.

^1H -NMR-Parameter für einige GICs mit $(CH_3)_3SnCl$ sind in Tabelle 7 zusammengestellt. Die Spektren sind generell sehr breit und von komplizierter Linienform. Die Werte für second moments wurden durch graphische Differentiation der Fourier-transformierten Spektren erhalten.

Die Linienbreiten bei Raumtemperatur aller Spektren liegen in zwei Bereichen: bei etwa 20 - 28 G^2 für Proben, von denen ^{119}Sn -Mössbauerspektren erhalten wurden, und bei 10 - 11.5 G^2 für alle anderen Proben.

Der Wert von 10 - 11.5 G^2 passt gut zu einem festen nicht-starren Zustand der CH_3 -Gruppen in den $[(CH_3)_3SnCl]_x^-$ Ketten. Für $(CH_3)_4Sn$ beispielsweise wurde ein M^2 -Wert von

Tabelle 7 NMR Parameter für $(CH_3)_3SnCl$ GICs gemessen bei 292K

Probe	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>4</u>	<u>6</u>
Isotrope chemische Verschiebung rel. zu TMS in ppm	-15	-40	-30	-40
Second moment M_2 [G^2]	19.6	11.5	26.5	20.1
FWHM [G]	2.49	2.87	5.36	2.76
Berechnete FWHM für eine reine Gausslinie	5.22	4.00	6.07	5.29
T_1 lang [s]	7.9	6.9	15.2	8.6
T_1 kurz [s]	0.73	0.12	0.47	-
T_1 inversion recovery [s]	0.57	0.09	0.36	-

9.2 G^2 gefunden [28] und festes $(\text{CH}_3)_3\text{SnF}$, das als Kettenpolymeres vorliegt, weist ein M^2 von 9.0 G^2 auf [29].

Für die Vergleichbarkeit dieser Werte mit den Daten der GICs ist es wichtig, daß der überwiegende Beitrag zu dieser Zahl von der isolierten CH_3 -Gruppe selbst kommt: nimmt man einen C-H-Abstand von 100.7 pm an, errechnet sich nach der van Vleck-Formel für isotrope Pulver [30] ein M^2 von 8.36 G^2 für der festen in gehinderter Rotation befindlichen Zustand. Der Beitrag der Dipolkopplung wird zu etwa 2.0 G^2 geschätzt [28].

In der ersten Gruppe von Proben ist die gehinderte Rotation der CH_3 -Gruppe offenbar durch die Intercalation unterdrückt, was insofern bemerkenswert ist, als fast alle untersuchten Moleküle mit CH_3 -Gruppen auch bei 78 K noch gehinderte Rotation zeigen. Festes und starres CH_3CCl_3 weist ein M^2 von 23 G^2 auf [23]. Eine Modellrechnung hierfür ergab 28.2 G^2 [28] (vgl. 26.5 G^2 für Probe 4), wobei Beiträge von 4.2 G^2 für Inter-methyl-Wechselwirkung, 0.4 G^2 für Wechselwirkungen nicht direkt benachbarter Protonen und 0.56 G^2 für alle Proton-Heteroatom-Wechselwirkungen gefunden wurden.

Auf Grund dieser Daten wird angenommen, daß die Anwesenheit von Graphitschichten und von co-intercalierten Molekülen von nur zweitrangiger Bedeutung für M^2 der $[(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}]_x$ -Ketten ist.

Die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite wurde zwischen 140 K und 400 K für einige Proben untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb.11, und ein optischer Eindruck in Abb.12 (Probe 1) wiedergegeben.

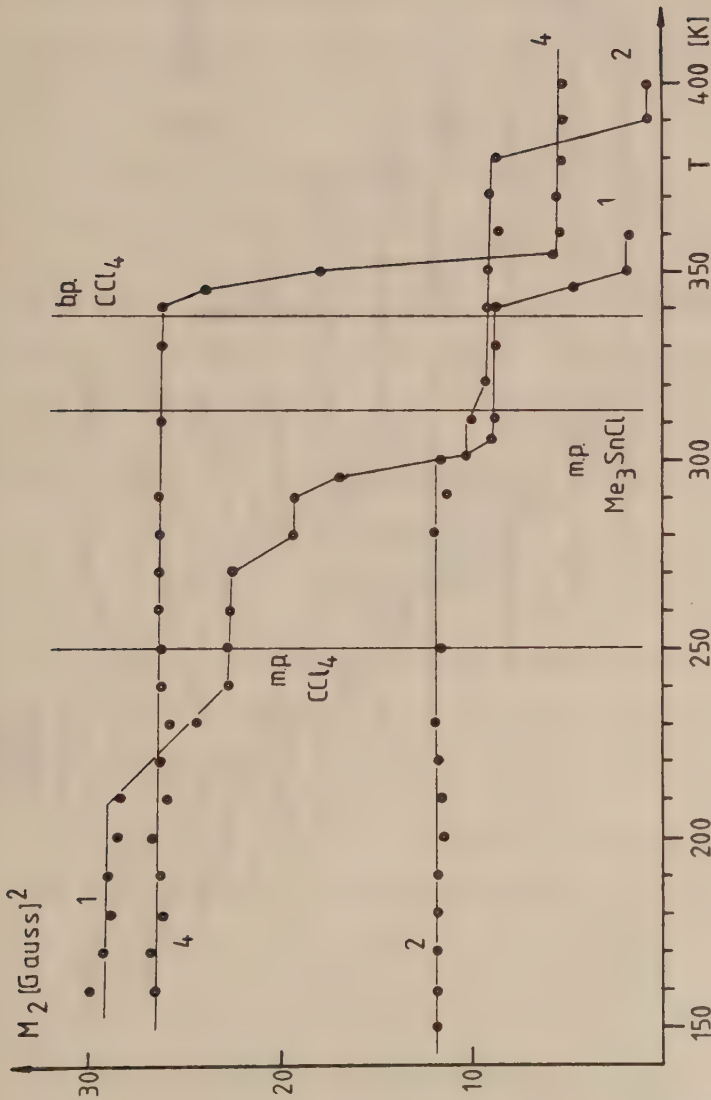


Abb. 11 Verhalten der ^1H -NMR-Linienbreiten bei Temperaturänderung für einige $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ GICs. Die Linienbreiten wurden durch graphische Differentiation aller Spektren erhalten.

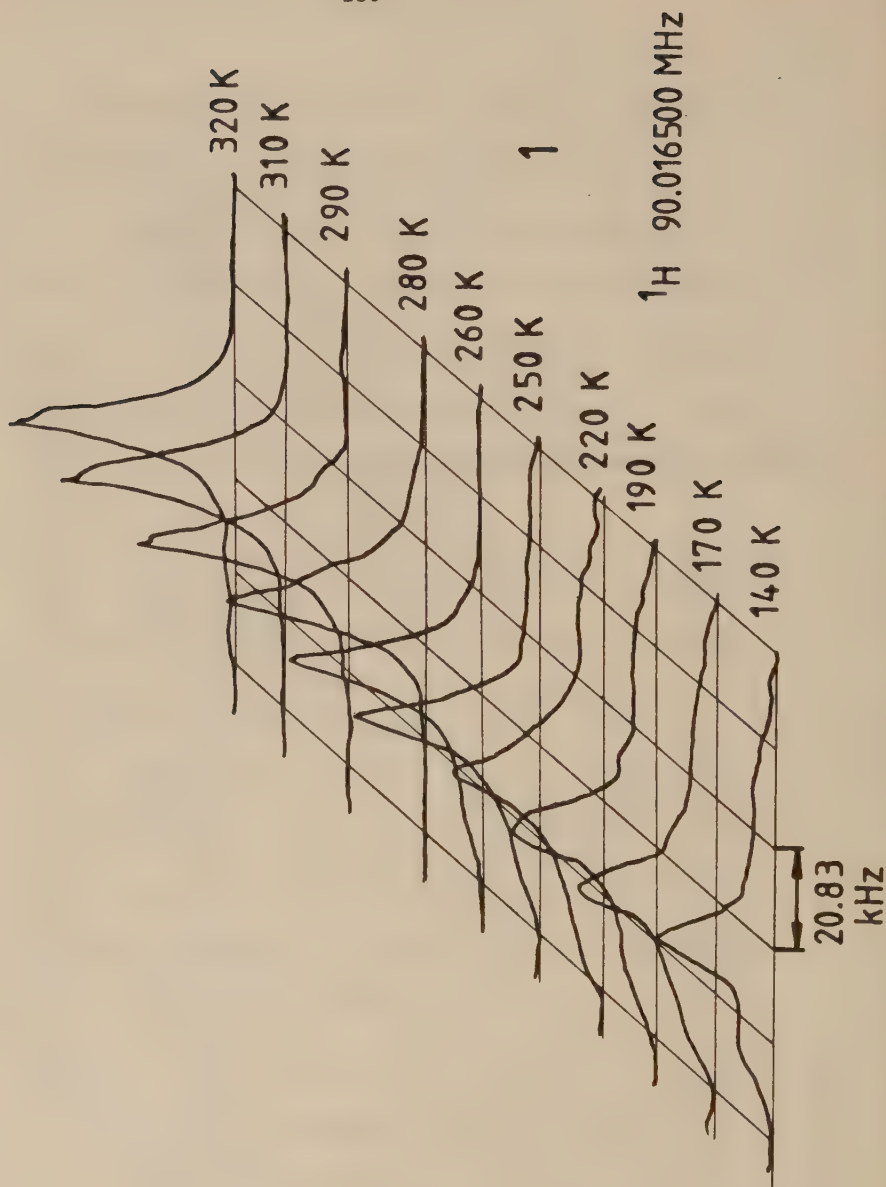


Abb.12 Veränderungen der anisotropen Komponente der ^1H -Resonanzlinie von Probe 1 mit der Temperatur.

Die wichtigen Details in dieser Abbildung sind das Auftreten und die Veränderungen einer ausgeprägt anisotropen Komponente der Linie, speziell der Zusammenbruch der Anisotropie bei etwa 0°C, der auf eine Phasenumwandlung hindeutet.

Die Abb.11 zeigt deutlich das unterschiedliche Verhalten der oben erwähnten zwei Gruppen von Proben.

In der Gruppe der kleinen M^2 -Werte wird die gehin-
derte Rotation durch Kühlung nicht beeinflusst, ein Ver-
halten das auch das freie $(CH_3)_3SnCl$ zeigt. Der Über-
gang zur freien Rotation (Schmelzen) erfolgt jedoch
nicht am Schmelzpunkt, sondern bei wesentlich höheren
Temperaturen, was eine Wechselwirkung des Gastes mit
den starren Graphitschichten andeutet.

In der anderen Gruppe findet man festes und starres
Intercalat bei 150 K, das beim Siedepunkt von CCl_4 ab-
rupt in den Zustand freier Rotation übergeht. Diese
Kurve ist mit geringer Hysterese reversibel, woraus
folgt, daß Verdampfen von CCl_4 aus der GIC nicht die
Ursache für diesen Phasenübergang sein kann.

Ein Sonderfall war Probe 1 mit dem gestuften Über-
gang aus dem starren in den frei rotierenden Zustand.
Die Stufe bei 290 K entspricht dem Schmelzpunkt des
Systems und war nach mehrmaligem Kühlen und Heizen
vollständig reproduzierbar. Die Stufe bei 220 K verschob
sich nach dem ersten Temperatur-Zyklus zu 180 K und
blieb an diesem Punkt reproduzierbar, wurde jedoch zu-
nehmend schärfer ausgeprägt, ein Verhalten, das für
"Verunreinigungen" in einem molekularen Festkörper be-

schrieben wird [31]. Diese Stufe fällt mit dem Phasenübergang, der mit XPS beobachtet wurde, auf der Temperaturskala zusammen. Sie dürfte einem Ordnungs-Unordnungs-Übergang zuzuordnen sein, der eine inkommensurable Überstruktur (die zu deutlich sichtbaren Wechselwirkungen Graphit - Intercalat führt) in einen zweidimensionalen ungeordneten Zustand (bezüglich der Graphit - Intercalat Wechselwirkung) überführt, in dem nur mehr schwache Wechselwirkungen Graphit - Intercalat möglich sind.

Die Linienformen sind für die Raumtemperaturspektren durch eine Mischung von Gauss- und Lorentz-Verteilung über die spektrale Dichte beschrieben. Dies geht aus dem deutlichen Unterschied zwischen der beobachteten Linienbreite und der unter Annahme einer reinen Gauss-Verteilung aus M^2 berechneten Linienbreite (siehe Tabelle 7) klar hervor. Die Linien können als Summe einer breiten und einer schmalen Linie mit unterschiedlicher Intensität aber gleicher isomerer Verschiebung und shift-Anisotropie aufgefasst werden. Die Linienformen waren allgemein temperaturunabhängig, die Probe 4 zeigte unterhalb 170 K eine reine Gauss-Verteilung und die Resonanz der Probe 1 wurde bei dieser Temperatur ausgeprägt anisotrop.

Diese anisotrope Linie wurde unter Verwendung der oben beschriebenen Prozedur [30] nach den Diagonalelementen des shift-Tensors untersucht; eine einzelne Protonen-Spezies in dreidimensional-anisotroper Umgebung wurde zugrunde gelegt.

Abb.13a zeigt das bei 154 K gemessene Spektrum, Abb.13b gibt das berechnete Spektrum wieder (es wurde

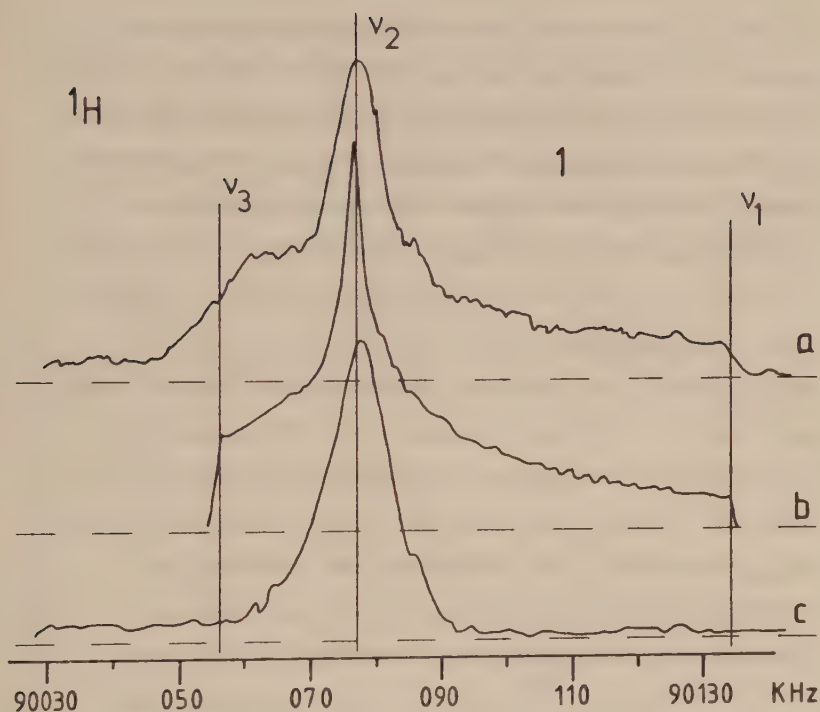


Abb.13 Protonenspektrum von Probe 1 ($(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ / AF): a) experimentelles Spektrum bei 154 K; b) berechnetes Spektrum für dreidimensional-anisotrope Umgebung; c) experimentelles Spektrum bei 320 K

keine isotrope Linienverbreiterung angenommen), und Abb.13c zeigt den Effekt des "motional narrowing" bei höheren Temperaturen.

Die Komponenten der anisotropen chemischen Verschiebung wurden wie folgt bestimmt:

$$\nu_1: K_z = 6.3 \cdot 10^{-4} = 630 \text{ ppm}$$

$$\nu_2: K_y = -0.13 \cdot 10^{-4} = -13.7 \text{ ppm}$$

$$\nu_3: K_x = -2.55 \cdot 10^{-4} = -254 \text{ ppm.}$$

Daraus folgt eine isotrope chemische Verschiebung von 121 ppm,

die axiale Komponente ist 255 ppm und die anaxiale chemische Verschiebung beträgt 242 ppm. Diese Werte zeigen, daß die Methylgruppen fixiert sind und sich in einer stark anisotropen Umgebung befinden. Folgende Einflüsse bestimmen die Verzerrung der tetraedrischen Symmetrie um die Methylgruppen: die Methylgruppen sind zwischen den p_z -Orbitalen des Graphits fixiert, mögliche Orbitalüberlappungen führen jedoch wegen der großen Differenzen in den absoluten HOMO-Energien und der HOMO-LUMO-Lücke in der Methylgruppe zu keiner wesentlichen Elektronenübertragung (die Orbitalüberlappung wird durch den hohen K_z -Wert und die s-Elektronen-Abschirmung (σ_{iso}) angezeigt). In x-Richtung, der Richtung der Polymerketten, wird die Elektronendichte zudem von benachbarten Methylgruppen und eventuell vorhandenen Solvens-Molekülen polarisiert, während senkrecht zur Kettenrichtung praktisch keine Verzerrung auftritt, da die Polymerketten relativ isoliert voneinander vorliegen (siehe Analysendaten).

Die isotropen chemischen Verschiebungen der Resonanzen der anderen Proben sind vergleichsweise klein (siehe Tabelle 7); die Protonen werden, wenn überhaupt, nur minimal von den Graphit- p_z -Elektronen beeinflusst.

Zur weiteren Charakterisierung wurde versucht, Werte für die longitudinale Relaxationszeit T_1 sowohl mit der Methode der progressiven Sättigung ($90^\circ - \tau - 90^\circ$) als auch durch "inversion recovery" ($90^\circ - \tau - 180^\circ$) zu gewinnen.

Die Daten beider Experimente führten jeweils zu nicht einfach-exponentiellen Zeitgesetzen, und dies sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 150 K. Dieses Verhalten, beispielsweise dargestellt in Abb.14, wurde auch in anderen Schichtverbindungen beobachtet [33]. Es wird auf das Vorhandensein von mehreren Phasen, wie z.B.

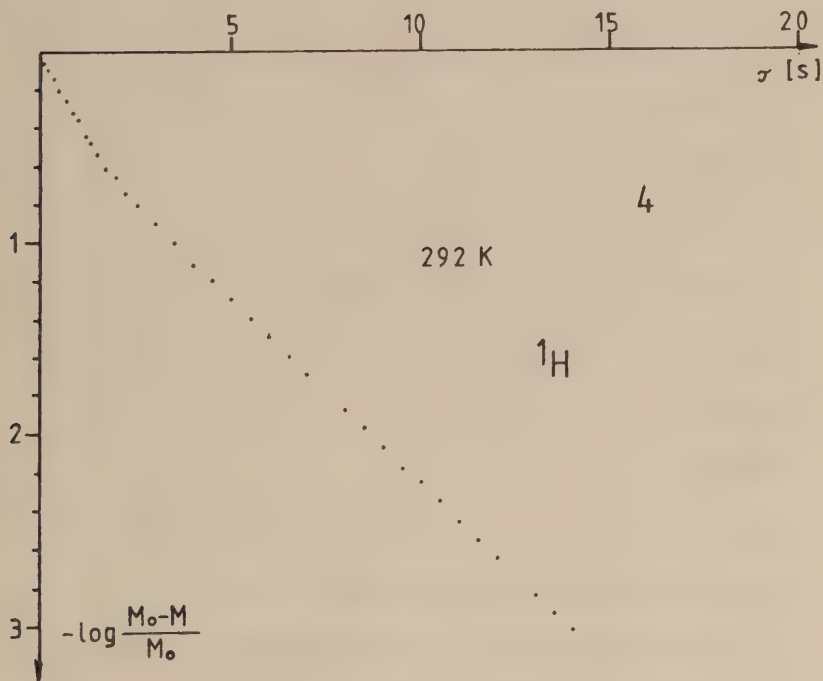


Abb.14 Das "progressive saturation"-Experiment mit Probe 4: $((CH_3)_3SnCl / S40)$. Mindestens zwei überlagerte Relaxationsprozesse treten auf.

"flüssiges" und "festes" Intercalat, oder verschiedener Arten von Protonen in co-intercalierten Photolyseprodukten

zurückgeführt. Prinzipielle Gründe für dieses Verhalten werden ausgeschlossen, da in CH_3SnF_3 und $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ die erwarteten einfach-exponentiellen Zeitgesetze gefunden wurden [28,29].

Die Kurven, wie sie als typische Beispiele in Abb.14 dargestellt sind, wurden graphisch in zwei T_1 -Werte zerlegt. Die jeweils "lange" T_1 -Zeit wird festem und starrem Intercalat zugeschrieben. Im Vergleich mit den T_1 -Zeiten für $(\text{CH}_3)_3\text{SnF}$ (25.2 s bei 200 K [29]) und $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ (32 s bei Temperaturen kurz vor dem Schmelzpunkt [28]) sind die hier gefundenen Zeiten deutlich kürzer. Es wurde nachgeprüft, ob keine paramagnetischen Verunreinigungen (Sauerstoff!) die T_1 -Zeiten verkürzt hatten. Offenbar spielt die mögliche Quadrupolrelaxation über die Chloratome und die Wechselwirkung mit dem Graphit- π -System eine Rolle; die Wechselwirkung mit dem Graphit- π -System beeinflusst auch die Linienform des ^{13}C -Signals (siehe oben).

Die kurze T_1 -Zeit gehört offenbar zu mehreren Protonensorten, wie die Aufspaltung der Resonanzlinie in dem "inversion recovery"-Experiment zeigte.

Es wurde versucht - obwohl theoretisch unzulässig - durch graphische Summation aller scharfen Linienkomponenten eine "mittlere" T_1 -Zeit zu bestimmen. Es ergaben sich typische M/t-Kurven und die T_1 -Zeiten in Tabelle 7: sie sind alle kürzer als die kurzen T_1 -Zeiten aus den "progressiv saturation"-Daten, was auf die nicht einfache Natur der Zeitgesetze zurückgeführt wird. Diese Komplikationen lassen weitere Messungen oder die Inter-

pretation der vorliegenden Daten als wenig sinnvoll erscheinen.

Die ^1H -NMR-Daten lassen sich wie folgt zusammenfassen: die Einlagerung von $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ ergab zwei Gruppen von Graphitverbindungen, die sich deutlich im dynamischen Verhalten des Intercalates unterscheiden. Dieses Verhalten spiegelt in jedem Fall eine Wechselwirkung Graphit - Gastsystem wieder. Sowohl die Analyse der Linienformen der Resonanzen, wie auch die Versuche T_1 -Relaxationszeiten zu bestimmen, zeigen eindeutig die Mehrphasigkeit der Produkte. In Analogie zu SbF_5 -Graphit [34] treten offenbar hauptsächlich zwei Phasen auf: eine wenig bewegliche Phase mit ausgeprägten Übergängen feststarr, fest-beweglich, fest-flüssig, und ein System leicht beweglicher Protonen, das bis herunter zu 150 K seine Beweglichkeit behält. Die oben erwähnten zwei Gruppen von Graphitverbindungen entstehen durch stark unterschiedliche Anteile beider Phasen in der Zusammensetzung der einzelnen Produkte.

Thermische Zersetzung

Die Mehrdeutigkeit der ^1H -NMR-Messungen bezüglich der leicht beweglichen Phase führten zu dem Versuch einer chemischen Charakterisierung der Einlagerungsprodukte mit Hilfe der Massenspektroskopie; vorsichtige thermische Zersetzung sollte zumindest den Nachweis der postulierten co-intercalierten organischen Moleküle

neben $[(CH_3)_3SnCl]_x$ erlauben.

Proben von 7 - 10 mg wurden in einer Hochvakuum-Apparatur aus Glas und Stahl bei einem Basisdruck von 10^{-4} Pa der thermischen Zersetzung bis zu $700^\circ C$ mit einer Heizrate von $10^\circ C/min$ unterworfen. Die Heizrate ist wesentlich: unter $5^\circ C/min$ tritt starke thermische Zersetzung der organischen Produkte auf, die keinen Rückschluß auf die intercalierten Spezies mehr zulässt, und über $20^\circ C/min$ blähen sich die Graphitproben explosionsartig auf. Die Kurvenformen der unten gezeigten Daten sind für Heizraten von $7^\circ C/min$ bis $15^\circ C/min$ unabhängig von der Heizrate.

Die Zuordnung der einzelnen Spezies zu den Massenspektren erfolgte mittels eines Satzes von Vergleichsspektren, die in der gleichen Apparatur unter gleichen Bedingungen in Anwesenheit von reinem Graphit gemessen wurden.

Zinn- und Chlorhaltige Ionen wurden unter Benutzung der jeweiligen Isotopenmuster eindeutig identifiziert.

Meist war der Basispeak aller Spektren einer Probe bei m/e 36 für HCl ; Desorptionsprofile für drei im folgenden ausführlich diskutierte Proben sind in Abb.15 zu sehen. Die Linie m/e 35 für Cl^+ tritt für HCl -Gas mit einem Intensitätsverhältnis für m/e 35 und 36 von 1 : 6.5 auf. Wie aus Abb.15 folgt, folgt die Intensität der m/e 35 peaks genau der für m/e 36; die absolute Intensität ist aber relativ zu groß, woraus zu schließen ist, daß andere Quellen für Cl^+ , wie etwa $(CH_3)_3SnCl$ und chlorierte organische Moleküle, einen erheblichen Beitrag

leisten. Nur für Probe 1 wurde eine nennenswerte Intensität für Cl_2^+ gefunden (Abb.15).

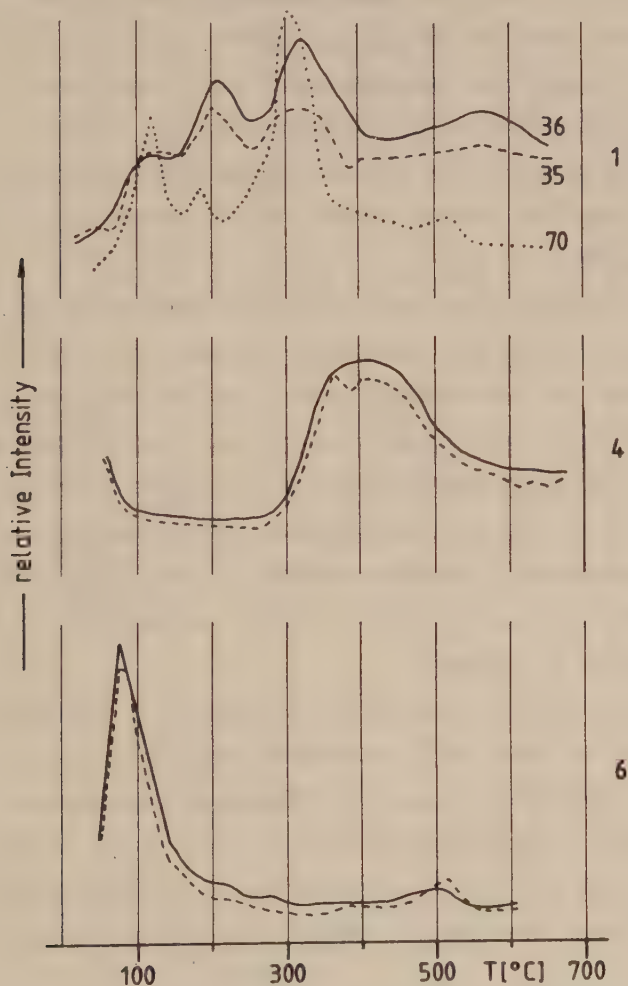


Abb.15 Thermische Zersetzung einiger $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ -Graphitverbindungen. Alle Intensitäten sind normiert, die Skala für den m/e 35 peak ist vierfach gedehnt.

Die Zersetzungsprofile für CH_3SnCl^+ und CCl^+ stehen typisch für $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ und CCl_4 (Basispeaks der reinen Verbindungen) und sind in Abb.16 dargestellt.

Probe 1 gibt ihre Gastspezies in drei deutlichen Temperaturstufen ab. Das erste Maximum bei ca. 150°C wird der De-Intercalation von oberflächennahen Bereichen zugeschrieben. Bei diesem Schritt wird praktisch kein CCl_4 entwickelt.

Das zweite Maximum kennzeichnet die Zersetzung der Verbindung zu einer Restverbindung, die bei etwa 525°C letzte Reste der Gastmoleküle abgibt. Mit der Hauptmenge der Gastmoleküle werden auch viel Cl_2 und CCl_4 freigesetzt, Anzeichen für ein Nebeneinander von $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ und Lösungsmittel, wie aus den oben beschriebenen Daten bereits gefolgert worden war. Bemerkenswert ist die Anwesenheit von Chlorgas in dieser Probe, die etwas an GICs mit Aluminiumchlorid erinnert.

Probe 4 mit den größeren S40 Flocken zeigt nur wenig Auslagerung bei etwa 100°C , wird aber stürmisch zersetzt bei 300°C , wonach ein typischer Blähgraphit zurückblieb. Bemerkenswert ist die Freisetzung von HCl , die bei höherer Temperatur als die De-Intercalation von $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ erfolgt und daher eine andere Quelle hat als das nominelle Intercalat.

Probe 6 schließlich scheint eher eine Graphitverbindung mit organischen Molekülen zu sein als eine $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ -Graphitverbindung. Für CCl_4 ergeben sich wie für die anderen beiden Proben drei deutliche Maxima (bei 100°C , 300°C und 500°C), während $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ nahezu kontinuierlich

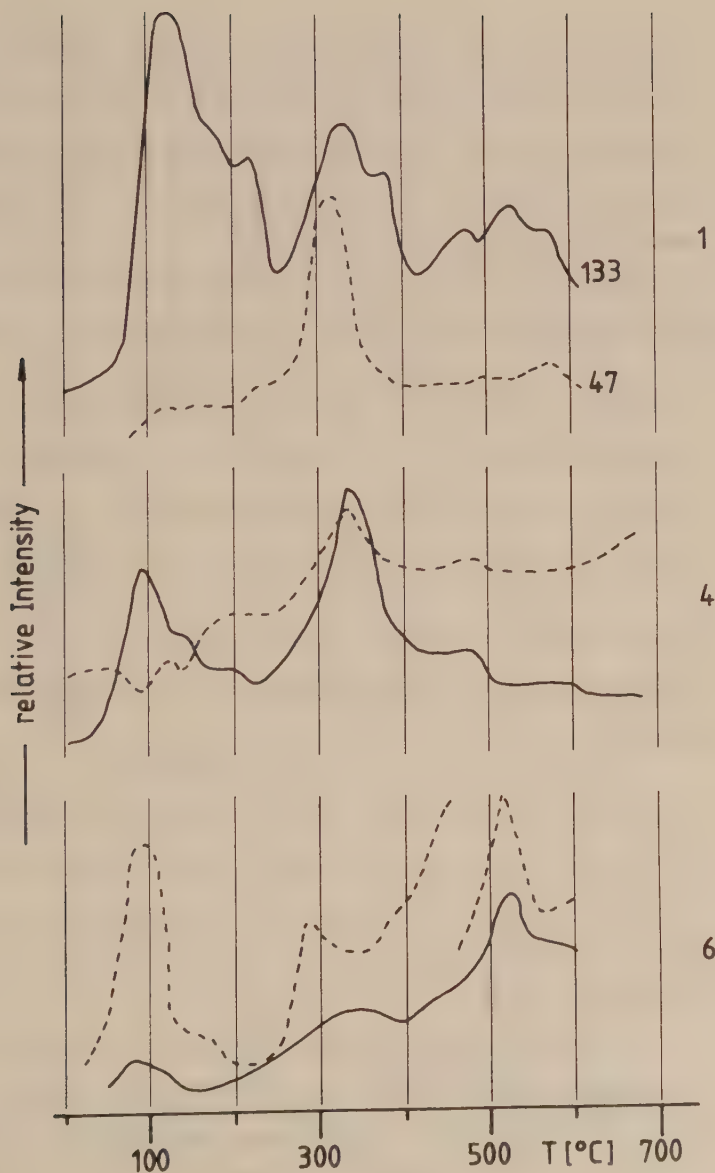


Abb. 16 Thermische Zersetzung einiger $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ GICs. Die Profile stammen von $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}^+$ ($m/e=133$) und CCl^+ ($m/e=47$). Beide Ordinaten sind gegenüber Abb. 15 doppelt gedehnt

und in viel kleineren Mengen abgegeben wird. Die Peaks für HCl^+ und Cl^+ stammen offensichtlich nicht nur von $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ und CCl_4 , sondern weisen klar auf die Anwesenheit von chlorierten Kohlenwasserstoffen hin. Durch den gleichen Intensitätsverlauf der Peaks für m/e 12 (C^+) und m/e 36 (HCl^+) wird die mögliche Co-Intercalation von HCl weitgehend ausgeschlossen und die Hypothese der mit-eingelagerten Kohlenwasserstoffe unterstützt.

Bei allen Proben wurden weiterhin eine Vielzahl von Signalen zwischen m/e 44 und etwa m/e 120 beobachtet, die auf diese mit-eingelagerten Kohlenwasserstoffe zurückgehen. Einige Verbindungen konnten durch typische Fraktionierungsmuster identifiziert werden. Am wichtigsten scheint die Identifizierung von CH_3Cl und des Allylkations C_3H_8^+ , die Desorptionsmuster ihrer Basispeaks sind in Abb.17 dargestellt.

CH_3Cl entsteht in kleinen Mengen auch bei der Fraktionierung von $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$, die hier gefundenen Intensitäten sind jedoch nahezu zehnfach größer, woraus sich schließen lässt, daß diese CH_3Cl während der photochemischen Intercalationsreaktion entstanden ist und zusammen mit $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ ausgelagert wird.

Das Auftreten des Allylkations wird als Indiz für die angenommene Bildung organischer Donormoleküle (siehe spektroskopische Teile) auf dem Wege der Photolyse von $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ (als $\text{CH}_3\cdot$ -Quelle) und CCl_4 (als Quelle von Dichlorcarben und $\text{Cl}\cdot$) angesehen. Die Intensitätsverteilung in Abb.16 zeigt das gemeinsame Auftreten dieses Bruchstücks mit $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ aus der Auslagerung (es wurde nach-

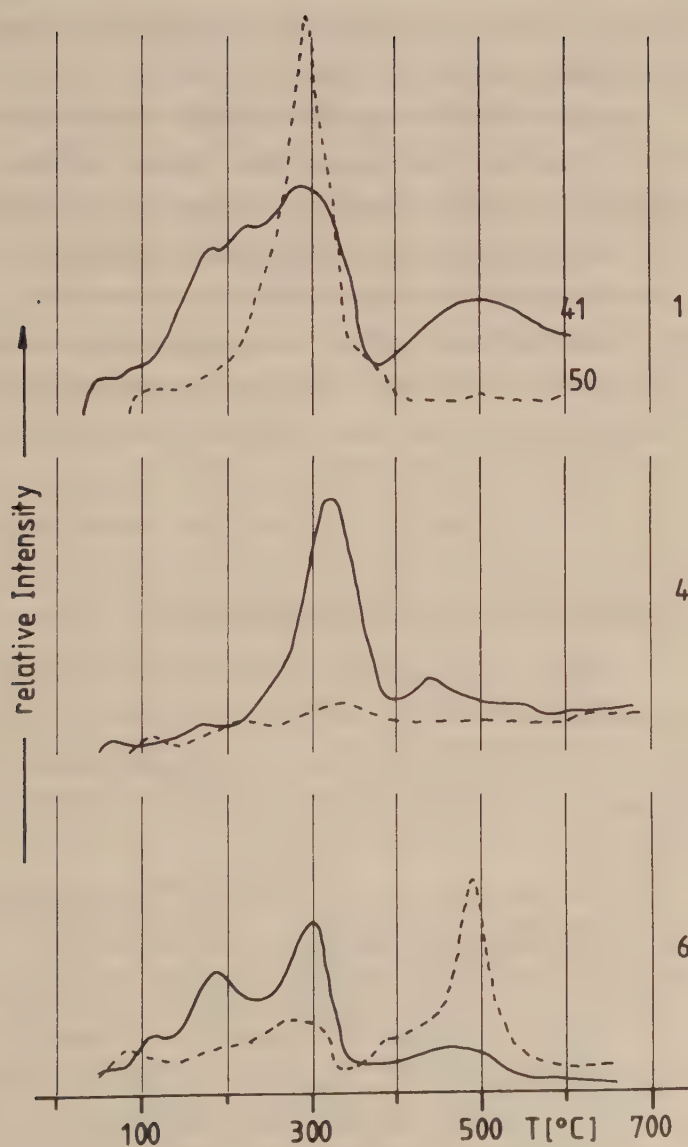


Abb. 17 Thermische Zersetzung einiger $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ GICs: Intensitätsmuster für CH_3Cl^+ ($m/e=50$) und das Allylkation C_3H_8^+ ($m/e=41$). Die Ordinaten sind bezogen auf die Abb. 15 doppelt gedehnt.

gewiesen, daß $\text{CCl}_4 + (\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ in freier Form keine nennenswerten Mengen von C_3H_8^+ bilden).

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Proben, die kein Mössbauerspektrum ergaben und keine fest-flüssig-Charakteristik im ^1H -NMR-Spektrum zeigen, nur minimale Mengen an zu Allylkationen führenden Molekülen enthalten. Es liegt die Vermutung nahe, daß diese unerwarteten Moleküle Donoreigenschaften aufweisen, die zur Bildung von Addukten mit den $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ -Polymeren im Graphit führen und deren Mobilität reduzieren.

Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Es wurde eine Reihe von teilweise neuartigen Reaktionswegen zur Synthese von zinnhaltigen GICs beschrieben. Das photochemische Verfahren unter Verwendung von CCl_4 als aktiver Komponente scheint allgemein am erfolgreichsten zu sein.

Unter Verwendung mehrerer gezielt komplementär eingesetzter spektroskopischer verfahren konnten diese GICs als besonders komplex aufgebaute Akzeptor-Verbindungen mit teilweise polymeren Zinnorganischen Gastspezies charakterisiert werden. Allgemein scheint die Ladungsübertragung vom Graphit auf das Intercalat sehr klein zu sein.

Die hier angestellte qualitative Betrachtung der Einflüsse des intercalierten Zustands auf die Molekülorbitale einer Gastspezies lässt die folgenden Verallgemeinerungen zu:

Akzeptor-GICs enthalten üblicherweise Anionen.

Diese Anionen sind nicht notwendigerweise Folge einer reversiblen Ladungsübertragung vom Graphit auf intercalierte Moleküle, sondern sie entstehen auch durch chemische (irreversible) Nebenreaktionen zur eigentlichen Einlagerung. Oft führt die Bildung des Anions zu einer wesentlichen Umordnung der MO's eines Moleküls und schafft dadurch die Möglichkeit eine kleine (in Einheiten der Elementarladung) Zusatzladung zum Beispiel in die komplexe Zentralatom-Ligand-Bindung aufzunehmen. Diese kleine Zusatzladung käme dann vom Graphit als reversibler Einlagerungseffekt.

Diese chemische Anschauung der Einlagerungsreaktion schließt ausdrücklich sogenannte "Nebenreaktionen" als entscheidenden Faktor für die Bildung einer GIC ein. Dadurch kann die allgemein überraschend komplizierte Zusammensetzung, das Auftreten unerwarteter Moleküle im eingelagerten Zustand und die geringe Reproduzierbarkeit von Synthesen und physikalischen Daten erklärt werden: üblicherweise werden Reaktionsbedingungen von "Nebenreaktionen" nicht kontrolliert oder überprüft.

Weiterführende Arbeiten haben zum Ziel, hauptsächlich mögliche Nebenreaktionen in verschiedenen GIC zu studieren: die weitgehend variable photochemische Methode sollte eine ideale Arbeitsgrundlage bieten, speziell wenn Lösungsmittelleffekte zu reproduzierbar charakteristisch unterschiedlichen GICs führen. Die Möglichkeit eines solchen Effekts wurde mit dem Auftreten zweier recht verschiedener Gruppen von $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}$ -GICs gefunden. Diese "schmutzigen" GICs sollten ausgezeichnete spektroskopische Sonden ent-

halten, die grundsätzliche Einsichten in die Bildungsgesetze von Akzeptor-GICs ermöglichen. Ein allererster Schritt dazu scheint getan, allerdings sind die hier vorgelegten Ergebnisse bei weitem noch nicht ausreichend für eine solche Generalisierung.

Literaturverzeichnis

- [1] J.Mélin, G.Furdin, H.Fuzellier, R.Vasse and A.Hérolde; *Mat.Sci.Eng.*, 31, 61 (1977)
- [2] P.Bowen, W.Jones, J.M.Thomas and R.Schlögl; *JCS Chem.Comm.*, 677 (1981)
- [3] E.Stumpp and K.Klink; paper presented at Colloque RCP 558 Composés Lamellaires (organized by C.R.N.S.) 1982, to be published
- [4] D.Horn and H.P.Boehm; *Z.Anorg.Allg.Chem.*, 456, 117 (1979)
- [5] R.Schlögl and H.P.Boehm; *Carbon*, submitted
- [6] H.P.Boehm and U.Hofmann; *Z.Anorg.Allg.Chem.*, 278, 58 (1955)
- [7] H.P.Boehm and J.M.Meussdorfer; *Carbon*, 9, 521 (1971)
- [8] JCPDS, cards no. 7-202 (K_2SnCl_6), 4-587 (KCl)
- [9] N.N.Greenwood and T.C.Gibbs; *Mössbauer Spectroscopy*, Chapman and Hall, London 1971, p.391
- [10] P.Bowen, W.Jones, R.Schlögl and H.P.Boehm; *JCS Faraday Trans.*, in press
- [11] G.Blitznakov and K.Petrov; *Z.Anorg.Allg.Chem.*, 354, 307 (1967)
- [12] N.N.Greenwood, P.G.Perkins and D.H.Wall; *Symposia Faraday Soc.*, 1, 51 (1968)
- [13] R.H.Platt; *J.Organomet.Chem.*, 24, 23 (1970)
- [14] R.N.R.Ruddick and J.R.Sams; *Chem.Phys.Lett.*, 28, 548 (1974)
- [15] R.V.Parish and C.E.Johnson; *Chem.Phys.Lett.*, 6, 239 (1970)
- [16] S.Bukshpan and G.J.Kemerink; *J.Chem.Phys.*, 72, 4767 (1980)
- [17] P.J.Smith; *Organomet.Chem.Rev.A*, 5, 373 (1970)

- [18] J.Masielski, N.Sprecher, J.Devooght and S.Lejeune;
J.Organomet.Chem., 8, 97 (1967)
- [19] G.M.Bancroft, J.Adams, H.Lampe and T.K.Sham;
J.Electron.Spectr.Relat.Phenom., 9, 191 (1976)
- [20] A.Grutsch; M.V.Zeller and T.P.Fehlner; Inorg.Chem.,
12, 1431 (1973)
- [21] S.B.DiCenzo, S.Basu, G.K.Wertheim and D.N.E.Buchanan;
Phys.Rev.B, 25, 620 (1982)
- [22] J.Conard, H.Estrade, P.Langin, H.Fuzelier, G.Furdin
and R.Vasse; Physica B, 99, 521 (1980)
- [23] L.B.Ebert, D.R.Mills, J.C.Scanlon and H.Selig;
Mat.Res.Bull., 16, 831 (1981)
- [24] A.Abragam; The Principles of Nuclear Magnetism,
Oxford University Press, Oxford 1978, p.199 ff.
- [25] P.C.Taylor and P.J.Bray; J.Magn.Res., 2, 305 (1970)
- [26] G.C.Carter, L.H.Bennet and D.J.Kahan; Progr.Mat.Sci.,
20, 1 ff. (1977)
- [27] H.S.Gutkowski and G.E.Pake; J.Chem.Phys., 18,
162 (1950)
- [28] G.W.Smith; J.Chem.Phys., 42, 4229 (1965)
- [29] S.E.Ulrich and B.A.Dunell; JCS Faraday Trans.II,
680 (1972)
- [30] J.H.van Vleck; Phys.Rev., 74, 1168 (1948)
- [31] H.S.Gutkowski, G.B.Kistiakovsky, G.E.Pake and
E.M.Purcell; J.Chem.Phys., 17, 972 (1949)
- [32] A.Abragam; The Principles of Nuclear Magnetism,
Oxford University Press, Oxford 1978, p.106 ff.
- [33] S.Wada, H.Alhoul and P.Moline; Physique, 39,
L243 (1978)
- [34] H.A.Resing, F.L.Vogel and T.C.Wu; Mat.Sci.Eng.,
41, 113 (1979)

Kapitel 5

Die Reaktion von Graphit-Kalium mit Wasser und Tetrahydrofuran.

Zusammenfassung

Die Hydrolyse der ersten Stufe Graphit-Kalium (C_8K) mit flüssigem H_2O führt in einer von der Teilchengröße des Graphit wesentlich beeinflussten Reaktion zu H_2 und geringen Mengen von CO und CH_4 . Eine Graphitverbindung C_8H wird nicht gebildet.

Die Reaktion von flüssigem Tetrahydrofuran mit Graphit-Kalium hängt entscheidend von der Stufe des GIC ab: mit der ersten Stufe C_8K erfolgt bei Raumtemperatur spontan Etherspaltung und teilweise Reduktion des THF, während mit der zweiten Stufe $C_{24}K$ keine sichtbare Reaktion innerhalb mehrerer Stunden eintritt.

Reaktionen mit Lösungen von Metallverbindungen (Chloride, Carbonyle, Grignard-Reagenzien) führen zu komplexen mehrphasigen Produkten, und nicht zu den postulierten lamellaren Übergangsmetall-Graphitverbindungen. Die Ergebnisse dieser Reaktionen werden tabellarisch zusammengefasst.

Mögliche Schlussfolgerungen über die Natur der chemischen Wechselwirkung in C_8K und $C_{24}K$ werden abschließend diskutiert.

Einleitung

Das gut bekannte [1] und ausführlich untersuchte System [2] Graphit-Kalium wurde in der Vergangenheit oft weiteren chemischen Reaktionen unterworfen, die zu ternären GIC's führen [2,3]. So sind beispielsweise Systeme mit Wasserstoff [4]. oder eine ganze Klasse von ternären organischen Kalium-GICs bekannt, unter letzteren wurden die Verbindungen $C_xK(THF)_n$ besonders gründlich untersucht [5-7]. Weiterhin wurde berichtet, daß angeblich Graphitverbindungen mit Metallen in der formalen Oxidationsstufe null wie Fe, Co, Ni [8,9] oder Mg, Hg, Cd und Zn [10] über Reaktionen von Graphit-Kalium mit entsprechenden Salzen zugänglich sind.

In der präparativen Chemie wird C_8K als selektives Reduktionsmittel und Metallierungsmittel für organische Verbindungen [11,12] oder metallorganische Substrate [13,14] zunehmend häufiger angewandt.

Aus der unerwartet geringen Bildung von Wasserstoff bei der Reaktion von Wasser und anderen schwachen Brønsted-Säuren mit C_8K und $C_{24}K$ wurde auf die Bildung einer angeblichen Graphitverbindung C_8H geschlossen [16] oder es wurde die teilweise Ladungsübertragung von Kalium auf Graphit [17] verantwortlich gemacht.

Die hier wiedergegebenen Resultate sind die Zusammenfassung einer Reihe von Experimenten, die die chemische Reaktivität von C_8K mit früher gewonnenen XPS-Resultaten [18] in Zusammenhang bringen sollten. Ausführlich beschrieben wird im folgenden die Reaktion von C_8K und $C_{24}K$ mit

flüssigem Wasser und mit flüssigem THF, da hier alle Problempunkte sichtbar werden; die Beobachtungen mit den Metallsalz-Lösungen führen zu genau den gleichen Schlüssen, die auch nach den Reaktionen mit den reinen Lösungsmitteln gezogen wurden. Die Charakterisierung der Produkte gestaltet sich jedoch wegen der Heterogenität der Proben und der Vielfalt der gebildeten Produkte sehr viel schwieriger. Die Ergebnisse dieser (wesentlich aufwendigeren) Experimente werden daher hauptsächlich tabellarisch dargestellt; ausführliches SEM-Bildmaterial dazu wird einer in Vorbereitung befindlichen Veröffentlichung zu entnehmen sein.

Experimentelles

Die Ausgangsgraphitverbindungen C_8K und $C_{24}K$ wurden jeweils frisch aus 0.7 - 2.5 g Naturgraphiten (AF, S40, Madagaskar - Charakterisierung siehe Kapitel 1) und Kaliumdampf in einem Reaktionsrohr mit zwei Verengungen unter einem dynamischen Vakuum von 10^{-4} Pa dargestellt. Diese arbeitsaufwendige Methode hatte den Vorteil in einer mehrfach verwendbaren Apparatur völlig reine GIC's ohne Spuren von freiem Kalium oder anderen Kaliumverbindungen zu erhalten, die nach der Darstellung ohne weiteres in angeflanschten Schlenk-Apparaturen gehandhabt werden konnten. Die in der Literatur vorgeschlagene Methode der Kopplung von Reaktionsgefäßen mit Zerschlagventilen aus Glas war wegen der Vielzahl der Reaktionen und der Anzahl der nacheinander folgenden Operationen pro Reaktion nicht anwendbar.

Sorgfältig wurden saubere Reaktionsbedingungen eingehalten: die Schutzgase N_2 oder Ar wurden mit dem Hochdruck-Oxisorb-System (Fa. Linde) gereinigt. Die Geräte waren durch gasdichte Schläuche verbunden. Alle Festkörper und Flüssigkeiten wurden unter jeweils geeigneten Bedingungen entgast - die nicht-wässrigen Lösungsmittel waren GC-rein. Alle Ergebnisse hängen stark von der Einhaltung dieser Bedingungen ab, die quantitativen Ergebnisse sind Mittelwerte aus jeweils drei Experimenten (Gesamtzahl der Experimente pro Datenpunkt: drei), ihre Standardabweichung liegt nicht über $\pm 2.5\%$.

Die Ausgangs-GICs wurden durch ihre Farbe und gelegentlich durch eine Debye-Scherrer-Aufnahme sowie (besonders bei großflockigen Produkten) durch Elementaranalyse auf Kalium (mit AAS) charakterisiert.

Des öfteren wurde die rot-violette Zwischenphase zwischen C_8K und $C_{24}K$ beobachtet; dieses Produkt mit der ungefähren Zusammensetzung $C_{12}K$ ist extrem labil und zerfällt spontan in C_8K und GICs höherer Stufen.

THF wurde mit folgendem Verfahren gereinigt: Roh-THF wurde über KOH/Cu vorgetrocknet und über Na-K-Legierung unter N_2 destilliert. Dieses Fein-THF wurde in einer Umlaufapparatur über Na-K-Legierung aufbewahrt, aus der es für jeden Versuch frisch in den Reaktionskolben destilliert wurde. Dieses THF ergab keine sichtbare Reaktion mit gepulvertem $LiAlH_4$ und war - wie ständige gaschromatographische Kontrollen zeigten - völlig rein (Analysenbedingungen: Perkin-Elmer Sigma 3-B, Carbowax 10 ft x 1/16" Säule, $100^\circ C$, N_2 25 ml/min, FID + WLD mit H_2O Nachweisgrenze

von 10 ppm). Es sei hier angemerkt, daß im Gegensatz zur Literatur THF sehr wohl mit Na-K-Legierung bei Raumtemperatur langsam, bei Siedetemperatur merklich zu einer gelb-braunen, alkalifreien polymeren Masse reagiert; IR-Spektren legen ein polmeres Aldehydgemisch nahe.

Die Reaktion mit Wasser und THF

Durchführung

Alle Versuche wurden mit flüssigen Reagenzien bei zunächst 0°C ausgeführt. Es wurde ein 250 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter und absperbarem Druckausgleich verwendet, der mit einer IR-Gasküvette (NaCl-Fenster, 10 cm Weglänge) und einer Gasbürette oder einem registrierenden Kapazitätsmanometer (MKS-Baratron 0 - 1000 Torr relativ) verbunden war.

Etwa 0.4 g GIC wurden mit 50.0 ml Reagens unter Rühren umgesetzt. Nach dem Abklingen der Reaktion wurde bei Reaktionen mit Wasser auf 22°C aufgewärmt und weitere 4 Stunden gerührt; die Mischungen mit THF wurden bei 22°C 24 Stunden stehen gelassen.

Folgende Analysen wurden durchgeführt:

Gasphase: IR-Spektrum, entwickeltes Volumen

Flüssigphase: KOH (titrimetrisch), K^+ (AAS), IR-Spektrum

Feste Phase: XRD, TGA, SEM + EDAX und K^+ nach Totaloxidation mit siedender H_2SO_4/HNO_3 .

Weiterhin wurden einige Proben thermisch zersetzt und die Produkte massenspektroskopisch analysiert (Apparatur

siehe Kapitel 1).

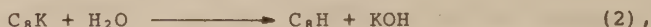
Quantitative Ergebnisse

Die Reaktion von C_8K mit Wasser und anderen Broenstedtsäuren lässt sich analog zu der Reaktion von Kaliummetall mit diesen Substanzen folgendermaßen formulieren:



Experimentell findet man weniger Wasserstoff als nach dieser Gleichung zu erwarten wäre; und in der Literatur - die keine Kaliumanalysen beschreibt - findet man folgende zwei Deutungen:

a) Bildung einer neuen Graphitverbindung



wobei die Bildung einer ternären GIC ($C_xK_yH_z$) ausgeschlossen wurde [16,19];

b) das eingelagerte Kalium ist nicht metallisch, sondern mehr oder weniger ionisch gebunden, das Wasserstoffdefizit erlaubt eine quantitative Analyse des Ionizitätsgrades [17].

Die Bildung einer Einlagerungs-Restverbindung - ein topochemischer Effekt - wurde nicht in Betracht gezogen, obwohl darüber in der älteren Literatur [1] berichtet wird, und neue kernmagnetische Resonanzdaten für die analogen Caesium-GIC von den gleichen Autoren, die die C_8K -Versuche unternahmen [17] in dieser Richtung interpretiert werden.

Die Tabelle 1 zeigt die quantitativen Ergebnisse, wobei als Basis (100%) die Reaktionsgleichung (1) dient und eine Stöchiometrie $C_{8.0}K$ bzw. $C_{24.0}K$ vorausgesetzt wird. Kleinste Mengen nicht umgesetztes Kalium führten manchmal zu Ergebnissen, die weit über 100% lägen; solche verunreinigten Proben waren leicht zu erkennen.

Ganz offensichtlich hängt die entwickelte Menge Wasserstoffgas von der Teilchengröße des Graphits ab. Es zeigt sich keine Abhängigkeit von der Stufe der Ausgangs-GIC. Die experimentell erreichte Obergrenze von 99.2% für die Wasserstoffentwicklung zeigt klar, daß das unvollständige Ablaufen der Hydrolyse nach Gleichung (1) ausschließlich topochemische Ursachen (Teilchengröße, Kristallinität, Veränderung der Morphologie mit fortschreitender Reaktion) hat, und elektronische Effekte ausgeschlossen werden können. Die Menge freigesetzten Wasserstoffs wird vom Resultat zweier gegenläufiger Prozesse bestimmt: der Hydrolysereaktion, die Diffusion von Wasser in die Graphitflocke voraussetzt, und der Bildung von Restverbindungen und Folgeprodukten (KOH, etc.), die diese Diffusion behindern.

Der hydrolytische Angriff erfolgt hauptsächlich an den Prismenflächen einer Graphitflocke und wird daher schnell durch die Bildung kleiner Mengen Restverbindung unterbrochen: die Hauptmenge Kalium kommt in den großen Flocken gar nicht zur Reaktion und bleibt im Graphit eingeschlossen (siehe letzte Spalte in Tabelle 1).

Es sei zudem herausgestellt, daß das eingelagerte

Tabelle 1 Hydrolyse von Graphit-Kalium ⁺⁾

Verwendeter Graphit	Teilchengröße	%H ₂	%KOH	% Rest K
C ₈ K				
Madagascar	1.0 mm	8.4	25.6	76.4
S40	0.5 mm	10.0	51.8	35.5
AF	0.01 mm	97.5	88.0	11.1
Lonza KS 75	0.07 mm	99.2	91.1	9.7
HOPG	1 cm ²	12.0	25.9	72.5
Graphitfolie (Sigraflex)	1 cm ²	25.3	15.7	82.3
Graphitfolie (Sigraflex)	0.5 cm ²	28.0	18.6	78.5
C ₂₄ K				
Madagascar	1.0 mm	8.6	22.6	77.0
AF	0.01 mm	97.0	90.2	8.9
Lonza KS 75	0.07 mm	98.7	92.0	7.6

⁺⁾ Die angegebenen Prozentzahlen beziehen sich auf den theoretischen Gehalt an Kalium in den Ausgangsverbindungen.

Kalium auch, dem enormen Gradienten seines chemischen Potential folgend, aus der Graphitflocke heraus zu diffundieren versucht. Dabei wird es jedoch, wie das Wasser in umgekehrter Richtung, von Restverbindungen, zerstörten Graphitschichtverbänden und Aggregaten von nicht-lamellarem eingeschlossenem KOH behindert (siehe unten).

Die Gasanalysen zeigten weiterhin, daß Wasser auch direkt mit Graphit unter Bildung von CO und CH_4 reagiert. Dieser Angriff erfolgt sowohl an der wahrscheinlich gesamten Oberfläche, als auch im Inneren einer Flocke, wie die Einschlüsse von CH_4 und CO zeigen (siehe unten).

Diese letztere Reaktion trägt wohl wesentlich zur morphologischen Zerstörung der Graphitflocke bei; analog zu Sauerstoff, der in atomarer Form bereits bei Raumtemperatur enorme Fehlstellen in einer Graphitoberfläche erzeugt [20] dürfte atomarer Wasserstoff eine reduzierend ätzende Wirkung auf Graphit haben.

Der quantitative Vergleich der entwickelten Menge H_2 und KOH zeigt zum Teil große Abweichungen von dem erwarteten 1:2 Verhältnis: offensichtlich können unterschiedliche Mengen KOH und H_2 in den Festkörpern zurückgehalten werden (siehe unten).

Abschließend kann festgestellt werden, daß solche Methoden keine Aussage über die Chemie und Reaktivität des eingeschlossenen Materials zulassen (speziell im Hinblick auf Gleichung (2)).

Im Gegensatz zur Literatur [17] - hier wurde mit H_2O -Dampf bei Raumtemperatur gearbeitet - wurde keine

Zeitabhängigkeit der Reaktion festgestellt; etwa 95% der endgültigen Gasmenge wurden in den ersten 10 s der Reaktion entwickelt; die Baratron-Protokolle zeigen danach eine Reihe kleiner Stufen in unregelmäßiger Folge: der Magnetrührer zerbricht hin und wieder eine Flocke, was zu sprunghafter Gasentwicklung führt.

Die Reaktion von Graphit-Kalium mit THF verläuft stark unterschiedlich zu der Reaktion mit H_2O . Die Behandlung von $C_{24}K$ mit gasförmigem THF oder Lösungen von Naphthalin oder Phenanthren in THF führt zur angeblich voll reversiblen Bildung wohldefinierter ternärer GICs $C_xK(THF)_n$ ($n = 0.5 - 3$) [4,5,6], die alle unterschiedliche spektroskopische Eigenschaften zeigen [7,20]. Weiterhin soll auch die Reaktion von $C_{24}K$ direkt mit flüssigem THF ebenfalls zu ternären GICs führen [5], während keine Berichte vorliegen, daß C_8K mit THF reagiert.

Generell wurde festgestellt, daß C_8K mit THF reagiert und sowohl gasförmige Produkte wie auch - nach einigen Stunden Reaktionsteit - ein braun gefärbtes organisches Polymeres entstehen. $C_{24}K$ dagegen zeigt keine nachweisbare Gasentwicklung innerhalb der ersten vier Stunden der Reaktion.

Die Gasentwicklung bei der Reaktion mit C_8K konnte durch Verwendung einer 0.05 m Lösung von Phenanthren in THF unterdrückt werden und es entstand die gleiche stahlblau gefärbte Graphitverbindung wie bei der Reaktion von Naphthalin-Kalium mit reinem Graphit in THF. Diese letztere Reaktion wurde nun etwas genauer untersucht, da sie eine

sicher diffusionskontrollierte "Modellreaktion" im identischen chemischen System Graphit / Kalium / THF darstellt. Es zeigt sich, daß diese Reaktion überraschend schnell mit AF-Graphit verläuft: bei 0°C und mit einer 0.1 m Lösung war die Reaktion nach fünf Minuten beendet (es wurde der Kaliumgehalt als Funktion der Zeit acidimetrisch bestimmt). Es wurde kein Einfluß der Natur der aromatischen Verbindung, wohl aber ein Effekt der Konzentration auf die Reaktionszeit festgestellt: mit 0.02 m Lösungen waren in Übereinstimmung mit [22] Zeiten von etwa 40 min erforderlich.

Der Konzentrationseffekt tritt verbunden mit einem Teilchengrößeneffekt auf: nur großflockige Graphite reagieren konzentrationsabhängig. Diese Resultate, zusammengefasst in Tabelle 2, zeigen klar, daß die Einlagerungsreaktion von einem geometrisch kontrollierten Effekt, der Diffusion des Intercalates durch die Prismengrenzflächen und/oder der Ordnung der Intercalatteilchen innerhalb der Graphitflocke bestimmt wird, und daß wiederum keine Rückschlüsse auf die elektronischen Aspekte der Intercalation möglich sind.

Nach 24 Stunden Kontakt mit THF zeigen sowohl C_8K wie $C_{24}K$ deutlich irreversible Reaktionen durch Gasentwicklung und Polymerbildung. Während der Effekt für $C_{24}K$ allerdings gerade feststellbar ist (0.5 - 2% Reaktion auf der Basis von Tabelle 1 und Gleichung (1)), wurden die gleichen Trends in den entwickelten Gasmengen für C_8K gefunden wie bei der Reaktion mit H_2O . Die Daten von

Tabelle 2 Reaktionszeiten für die Bildung von $C_{24}K(THF)_2$ a)
in Lösungen von Kalium-Naphtalenid in THF

Konzentration des Kalium-Naphtalenid [mol/l]	Graphit		
	HOPG 1 cm ²	S40	AF
0.25	> 1 Std	4 min	3 min
0.10	> 3 Std	7 min	3 min
0.05	Keine Reaktion	18 min	5 min
0.02	Keine Reaktion	37 min	6 min

Die Reaktion wurde als beendet angesehen wenn die Konzentration an Kalium-Naphtalenid nicht mehr weiter abnahm (acimetrische Titration).

a) Hauptbestandteil nach XRD

Tabelle 3 zeigen allerdings, daß die Effizienz von THF geringer ist, eine quantitative Abschätzung ist nicht möglich, da die entwickelten Gase nicht nur oder hauptsächlich Wasserstoff enthalten. Der ausgeprägte Teilchengrößeneffekt beweist wiederum, daß mögliche elektronische Effekte der Einlagerung von geometrischen Effekten vollständig überdeckt werden.

Qualitative Analyse der Gasphase

Die Gasphase über Graphitkalium und H_2O besteht lediglich aus Wasserstoff, wie IR- und Ramanspektren zeigten.

Über Graphitkalium und THF hat sich nach 24 Stunden Reaktionszeit eine Gasphase entwickelt, die außer Wasserstoff und THF weitere Produkte mit hohen Partialdrücken enthält. Abb.1a zeigt ein typisches IR-Spektrum, zum Vergleich ist das Spektrum von reinem THF-Dampf bei $40^\circ C$ in Abb.1b wiedergegeben. Spektrum 1a weist keine typischen Carbonylabsorptionen, wohl jedoch Absorptionen typisch für kleine Ringe, C=C-Doppelbindungen und Gerütschwingungen für C_4 -Moleküle auf. Die Bandenform und MS-Daten zeigen, daß diese Gase mit Partialdrücken von etwa 10 mbar in einem Inertgas (Wasserstoff) vorliegen. Durch Vergleich mit dem DMS-Spektrenkatalog konnten Cyclopropan (1) und Allen (2) (Ziffern beziehen sich auf Abb.1a) als Bestandteile identifiziert werden.

Tabelle 3 Die Reaktion von C_8K mit flüssigem THF

Verwendeter Graphit	Teilchengröße	% Gasentwicklung a)	% KOH ^{b)}
Madagaskar	1.0 mm	4.8	21.0
S 40	0.5 mm	5.0	12.6
AF	0.01 mm	87.0	14.2
HOPG	1 cm ²	1.	9.6

a) bezogen auf Gleichung (1)

b) nach Hydrolyse eines aliquoten Teils

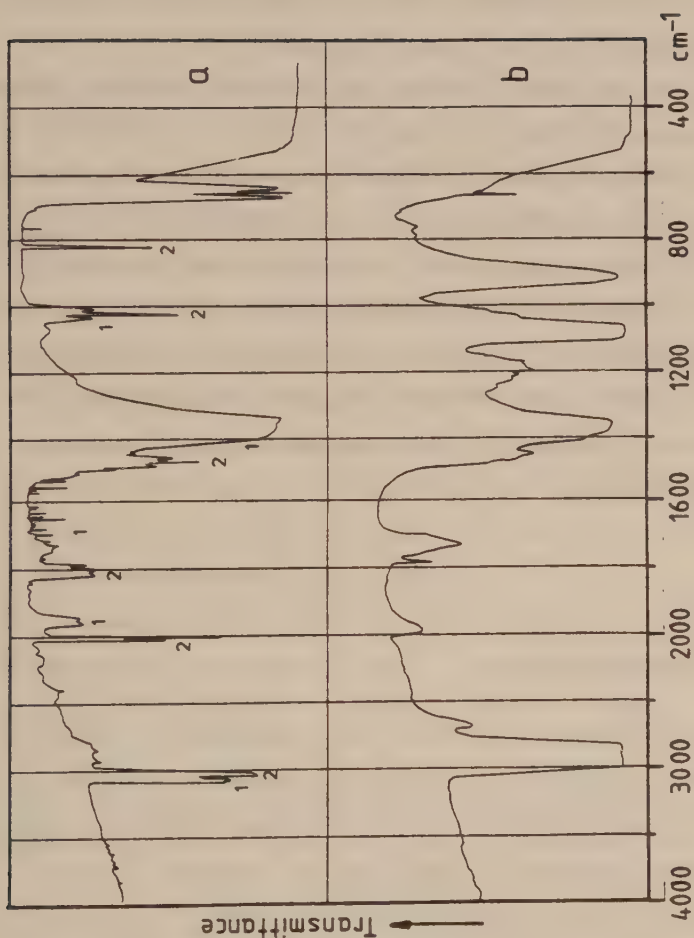


Abb.1 Gasphasen-IR-Spektren von a) über der Reaktionsmischung C_8K (AF) + THF (25°C) und b) reinem THF-Dampf bei 40°C (10 cm Weglänge, NaCl-Fenster, Perkin-Elmer 221). Die Ziffern in Abb.1a beziehen sich auf Bandenzuordnungen für Cyclopropan (1) und Allen (2).

Diese Analysen beweisen ganz klar die teilweise reduktive Zersetzung von THF und damit die irreversible Reaktion von THF und Graphit-Kalium.

Die gefundenen gasförmigen Produkte entstehen durch reduktive Etherspaltung aus THF; dabei muß jedoch auch ein Bruchstück mit einer Carbonyl- oder Alkoholfunktion entstehen. Diese Moleküle bilden offenbar das Polymere, das oft als gelbbraune Flocken direkt sichtbar ist oder in dünnen Schichten auf den Graphitflocken klebt, wie durch SEM nachgewiesen werden konnte (siehe unten). Weiterhin finden sich in den XRD-Daten Hinweise, daß eventuell entstandenes gasförmiges CO mit Kalium zu $(COK)_x$ reagiert haben könnte.

Pulverdiffraktometrie

Die Reaktion von Wasser mit Graphitkalium führt zu nahezu amorphen Produkten mit feinteiligen Graphiten, und zu stark fehlgeordneten Restverbindungen mit hohen formalen Stufennummern mit großflockigen Graphiten. Ähnlich schlecht strukturierte Produkte entstehen bei der Reaktion von C_8K mit THF. Die Diffraktogramme von Produkten aus $C_{24}K$ und THF sind äusserst linienreich und können einem Nebeneinander von hohen Stufen von Graphit-Kalium (scharfe Liniensätze) und ternären GICs (breite 001 Linien) mit guter Übereinstimmung mit Literaturdaten für I_C -Werte [4,5,6] zugeordnet werden.

Tabelle 4 bringt einige Resultate und Abb.2 zeigt charakteristische Beugungsprofile in der Gegend des (002)-Reflexes für Graphit (hier treten die intensivsten Linien für GICs auf). Aus der Analyse aller Röntgendaten lassen sich schließlich folgende Informationen gewinnen:

- a) die Reaktion mit Wasser führt zu kristallinem KOH, das im Graphit eingeschlossen vorliegen muß, da es in Luft über lange Zeit stabil ist;
- b) die Reaktion von C_8K mit THF führt zu kristallinen Produkten, die als KO_2 und/oder $(KOC)_2$ [23] identifiziert wurden. Unglücklicherweise sind die XRD-Daten beider Substanzen sehr ähnlich, sodaß eine Unterscheidung (speziell in der hier vorliegenden "verunreinigten" Form) nicht möglich ist. $(KOC)_2$ entsteht durch Reaktion von CO mit gelöstem oder geschmolzenem Kalium [24];
- c) die ternären $C_xK(THF)_n$ -Phasen sind generell in c-Richtung stärker fehlgeordnet als die - in der Ausgangsverbindung nicht anwesenden - höheren Stufen der binären Phasen C_xK ;
- d) wahrscheinlich ist die Hauptmenge der Produkte mit THF röntgenamorph, der durchschnittliche Kaliumgehalt von 3.8 - 4.2% legt nahe, daß ein beträchtlicher Teil der Probe amorpher Kohlenstoff sein muß. XRD gibt offenbar nur einen kleinen Teil der strukturellen Information wieder.

Tabelle 4 XRD Ergebnisse für die Reaktionsprodukte
von C_8K und $C_{24}K$ mit Wasser und THF

Probe Nr.	<u>20</u>	<u>21</u>	<u>22</u>	<u>23</u>
Ausgangs GIC	C_8K (Madagaskar)	C_8K (S40)	$C_{24}K$ (S40)	$C_{24}K$ (S40)
Reagens	H ₂ O	THF	THF	THF
Reaktionszeit	4 hrs	24 hrs	15 min	24 hrs
Freier Graphit	keiner	Hauptprodukt	wenig	viel
KOH a)	anwesend	-	-	-
KO ₂ b) or (KCO) ₂	anwesend	anwesend	-	-
(001) Serien I_c Werte in pm Fehler in % C_8K		-	-	553 ± 0.3 d)
$C_{24}K$		-	871 ± 0.3	862 ± 0.24
$C_{36}K$		-	-	1226 ± 0.84
$C_{48}K$		-	1551 ± 0.63	1539 ± 0.93
$C_{24}K(THF)$		704 ± 1.8 d)	716 ± 3.4 d)	710 ± 0.1 c)
$C_{48}K(THF)$		1031 ± 1.5	1018 ± 1.3	1039 ± 0.16
$C_{72}K(THF)$		1366 ± 2.4 d)	1391 d)	1377 ± 1.1

a) JCPDS Karte Nr. 27-431

b) JCPDS Karte Nr. 8-351

c) ebenfalls $C_{24}K(THF)_2$ $I_c = 916 \pm 0.72$

d) nur in geringen Mengen nachweisbar

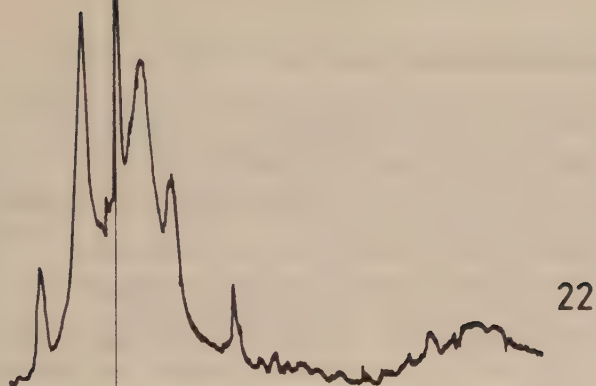


Abb. 2 Charakteristische Beugungsprofile (XRD) in der Nähe des Graphit (002) Reflexes (G) für Reaktionsprodukte mit Wasser (20) und THF (22, 23).



G



CuK α 30 2 θ 20 10

Rasterelektronenmikroskopie

Die Untersuchung der Veränderung in der Morphologie der Graphitflocken bei den Hydrolysereaktionen sollte Aufschluß über die Bildung der Restverbindungen und anderer Diffusionsbarrieren geben. Die Bildung der Kalium-GIC verändert das Aussehen und die Grenzflächen großer Flocken von Naturgraphit nicht (bis zu einer Beobachtungsgrenze von $\sim 0.5 \mu\text{m}$).

Die kleinen Graphitflocken ($1 - 10 \mu\text{m}$) verändern ihre Morphologie bei der Hydrolysereaktion nicht wesentlich. Viele Flocken werden durch Spaltung noch dünner als sie zuvor waren und einige Flocken rollen sich - wohl durch einen Gradienten in der Anzahl eingelagerter Schichten - spiralartig zusammen. Häufig sieht man aufgebogene Lappen bis zu etwa 60 Grad von den Prismenflächen weggebogen.

Die Fotos 1-5 sind typische Szenen in Proben von großen Flocken; diese Aufnahmen stammen von einem 1 cm^2 Stück Graphitfolie (hergestellt aus Flocken von Blähgraphit von etwa 1 mm Durchmesser).

Wie aus den quantitativen Daten folgt und in Foto 1 klar zu erkennen ist, reagieren nur die Randzonen, es entsteht eine aufgefächerte Struktur.

Stärkere Vergrößerung (Foto 2) zeigt zwei Elemente: Regionen von flachen aber (durch Gasentwicklung) stark aufgeblähten Schichtpaketen und geschlossene muschelartige Strukturen. EDA -Punktanalysen erlaubten den Kaliumgehalt in den Muscheln zu lokalisieren; die glatten Bereiche sind kaliumfrei.

Weitere Vergrößerung einer Muscheloberfläche lässt kleine Teilchen einer Kaliumverbindung sichtbar werden. Bemerkenswerterweise sind die geraden Linien, die offenbar Dekorationen von Liniendefekten wie Korngrenzen darstellen. Solche Linien wurden auch kürzlich bei der Behandlung von Graphitoberflächen mit Caesiumdampf beobachtet [25]. Durch Drehen der Probe konnte zwischen Dekorationslinien (scharf) und Schichtpaketen, die 90° zur Oberfläche aufgebogen waren (breite Struktur auf der rechten Seite in Foto 5) klar unterschieden werden.

Die Ausscheidung der Kaliumverbindung ist keine direkte Folge der Hydrolysereaktion, sondern tritt erst nach Lagerung der trockenen Probe unter Stickstoff (Tage) auf. Luftzutritt zerstört die Kristalle innerhalb weniger Stunden. Offenbar wandert KOH aus dem Muschelinneren an die Oberfläche und wird von CO_2 und Wasser der Luft angegriffen.

Die Randzonen der Basisflächen sind, wie Foto 4 zeigt, gewellt und verworfen und sehen aus, als würden sie Gasblasen enthalten. Gaseinschlüsse dürften auch für die "Luftballon-Struktur" der Muscheln verantwortlich sein. Die Gasblasenstruktur tritt immer zusammen mit der Ausscheidung der Kaliumverbindung auf.

Die Gasblasen platzen bei Erwärmen auf etwa 350°C : Foto 5 gibt den Blick frei auf die Netzwerkstruktur des Muschelinneren. Foto 6 zeigt in einer starken Vergrößerung wie dieses Netzwerk aus Schichtpaketen, deren Oberflächen aufgebogen sind, dadurch aufgebaut wird, daß die vielfachen Bruchstücke dieser Pakete gegeneinander verkeilt

und durch örtliche Baufehler offenbar fest miteinander verbunden sind.

Allgemein reißt die Behandlung von C_xK mit Wasser die Prismenflächen auf und die Reaktionsprodukte bilden eine neue "Schichtstruktur" mit gashaltigen Muscheln und Luftballons. Das Innere einer Flocke bleibt offenbar völlig unbehelligt. Die Muscheln platzen beim Erhitzen auf und zeigen die primäre Schichtstruktur, die vielfach gebrochen und gegeneinander versetzt ist.

Die Reaktionsprodukte von Graphit-Kalium mit THF sehen völlig verschieden von den mit Wasser erhaltenen Produkten aus. Die Fotos 7,8,9 stammen von mit THF umgesetztem $C_{2,4}K$ aus Madagaskar-Flocke. Bei geringer Vergrößerung ist im Überblick über eine einzelne Flocke deutlich ein (kaliumreicher) Kern (dunkel) und eine (kaliumfreie) Reaktionszone (hell) zu unterscheiden. Die scharfe Trennlinie ist reich dekoriert mit Kristallen einer Kaliumverbindung (siehe Foto 8). In der Reaktionszone ist die Morphologie der Graphitflocke völlig aufgelöst und zerstört und eine mosaikartige Struktur wird von einem organischen "Leim" zusammengehalten (Foto 9). Die organische Natur des Polymeren (siehe oben) ist durch den extrem schwachen Kontrast (auch bei 10 keV) nachweisbar.

Ebenso wie Teile der Basisflächen waren alle Prismenflächen dick mit organischem Material bedeckt.

Nach dem Erhitzen auf 350°C waren die Flocken im allgemeinen total zerfallen und die Bruchstücke hatten ähnliches Aussehen wie jene aus den Reaktionen mit Wasser; in diesen Flocken war offenbar Gas eingeschlossen.

Die wesentlichen Schlussfolgerungen dieser Beobachtungen sind

- a) es treten strukturbestimmende Gaseinschlüsse auf;
- b) die Ursache für die unvollständige Reaktion großer Flocken ist nicht nur ein Verstopfen der Reaktionszone Prismenfläche, sondern vor allem der immense mechanische Widerstand eines ausgedehnten intakten Schichtpaketes gegen sein Aufblähen und Aufbrechen.

Besonders die Reaktion mit Wasser blockiert sich selbst, indem durch ihre Heftigkeit die Reaktionszonen bereits am Rand der Flocken zerstört werden.

Thermische Zersetzungsreaktionen

Mit Hilfe von thermogravimetrischen Messungen (im strömenden N_2 mit ca. 10 mg Probe und $5^\circ C/min$ Heizrate) wurde ein Überblick über Zersetzungsreaktionen gewonnen. Typische Ergebnisse für verschiedene Arten von Proben sind in Abb.3 dargestellt. Kurve a) zeigt einen typischen Verlauf für Proben aus H_2O - oder THF-Reaktionen.

Nach Erhitzen bis zu dem Plateau um $400^\circ C$ zeigten die Proben das Aussehen von ausgelagerten Blähgraphit; nach dem zweiten Anstieg bei etwa $800^\circ C$ war die Probe in feinen Staub zerfallen (eine Verbrennung durch Spuren von Sauerstoff führt zu einem extrem steilen Anstieg bei $550^\circ C$, da die Graphitoxidation durch die Kaliumrückstände offenbar effektiv katalysiert wird).

Proben mit THF zeigten bei etwa 200°C eine ausgeprägte Stufe mit bis zu 15% Gewichtsverlust. Alterung reduzierte diese Stufe zu 0 nach etwa 6 Monaten Lagerung: offenbar handelt es sich um eingeschlossenes THF, das langsam verdampft.

Dieser Effekt und der Gewichtsverlust von 40-60%, der viel größer ist als die ursprünglich eingelagerte Menge Kalium (28.9%) deuten das Ausmaß an Unsicherheit bei nicht-zerstörenden Analysen solcher Proben an: der Einschluß von Reagens oder Hydrolyseprodukten in die teilweise zerstörte Graphitmatrix ist offenbar der beherrschende Faktor und zeigt, daß der Schluß aus den bisherigen Fakten, daß eine Reaktion nur am Rand der Graphitflocke abläuft, nicht ganz korrekt sein kann.

Die anderen beiden Kurven für ein typisches Metallhalogenid-Produkt zeigen, daß die Abscheidung kristalliner Phasen an der Oberfläche (siehe unten) den inneren Druck des auslagernden Materials wesentlich erhöht und der Blähvorgang erst bei etwa 500°C erfolgt. Offenbar ist für diesen Vorgang ein Niederschlag im Inneren der Graphitflocke verantwortlich, da Waschen mit verdünnter HCl keinen Einfluß zeigt (vgl. Kurve b) und c) in Abb.3).

Mit einigen Proben wurden ausführliche thermische Zerstetzungen im Massenspektrometer durchgeführt (Apparatur und Methode siehe Kapitel 1 und 4). Die Ergebnisse werden für die drei nachfolgenden Proben ausführlich diskutiert: Probe 21 (C_8K / S40 + THF 24 Std), Probe 22 (C_8K / Madagaskar + H_2O 4 Std) und Probe 24 (C_8K / S40 + THF 24 Std, mit H_2O nachgewaschen).

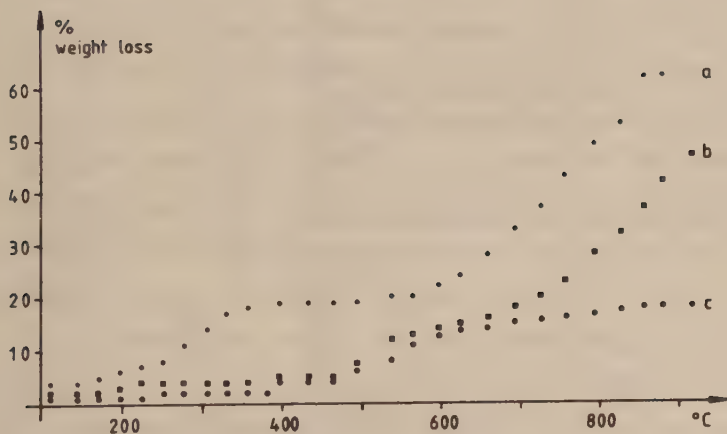
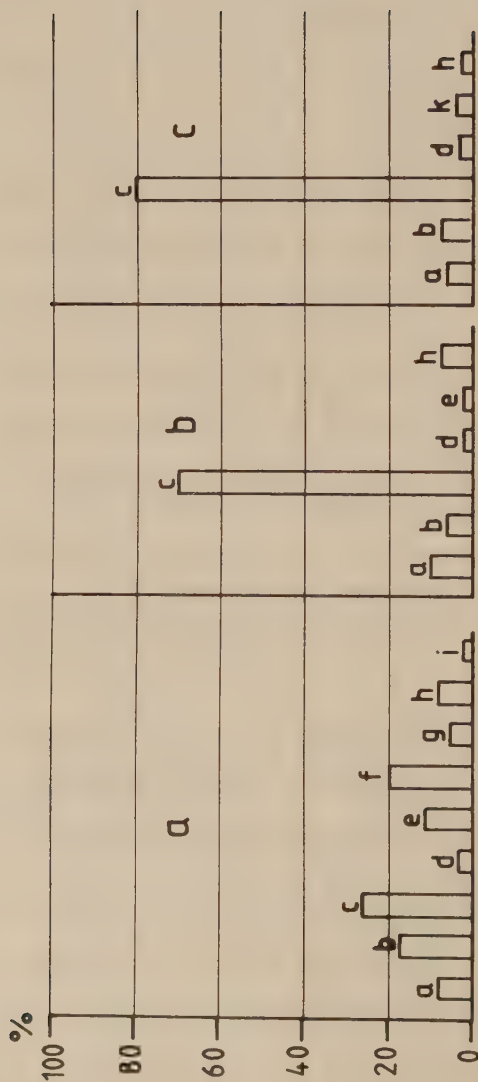


Abb. 3 Typische Gewichtsverlustkurven a) $C_8K + THF$ (Probe 21), b) $C_8K + THF + CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (Probe 3), c) $C_8K + THF + CoCl_2 \cdot 6H_2O$ mit HCl gewaschen (Probe 4).

Abb. 4 fasst die Zusammensetzung der Gasphasen über diesen Proben bei $100^\circ C$ zusammen. Die Reaktionsprodukte mit Wasser geben neben dem erwarteten Wasser und Wasserstoff auch messbare Mengen von CO , CH_4 und dem CH_3O -Fragment ab. Diese Produkte des direkten Angriffs von Wasser auf den Graphit sind offenbar in den Flocken eingeschlossen, da sie bereits bei Temperaturen um $100^\circ C$ auftreten und daher kaum die Folge einer thermischen Reaktion von Wasser mit der Probe im Massenspektrometer sein können.



a) = H_2 , b) = CH_4 , c) = H_2O , d) = CO , e) = Propan C_3H_8 , f) = Cyclopropan C_3H_6 ,
 g) = Butyraldehyd C_4H_8O , h) = CO_2 , i) = THF, k) = CH_3O-

Abb. 4 Histogramme der Gaszusammensetzung während der Thermolyse von
 a) Probe 21, b) Probe 24, und c) Probe 24 bei 100 °C. 100% beziehen sich
 auf einen Partialdruck von $5 \cdot 10^{-6}$ mbar. Alle Werte sind korrigiert für
 Untergrund und relative Empfindlichkeit (Fehler etwa 10 %).

Die relative Menge der "unerwarteten" Moleküle nimmt wiederum stark ab für kleine Teilchengrößen; GICs aus AF-Graphit entwickeln nur Wasserstoff und Spuren von H_2O . Offensichtlich schreitet die Reaktion von Wasser mit durch Ladungsübertragung aktiviertem Graphit langsamer fort als die Zerstörung der Ladungsübertragung durch Hydrolyse des Kaliums; in kleinen Teilchen dürfte die letztere Reaktion schlagartig erfolgen. Das Auftreten dieser Produkte kann weiterhin als Hinweis angesehen werden, daß offenbar doch Reaktionen im Inneren der Graphitflocken ablaufen. Bemerkenswerterweise ist die Reduktion des Graphits zu CH_4 effektiver als die Oxidation zu CO .

Die Reaktionsprodukte der Umsetzungen mit THF geben bei allen Temperaturen nur geringe Mengen an THF; die Hauptmenge sind eindeutig Spaltprodukte von THF (siehe Unterschrift zu Abb.4). Zur Erhärtung dieses wichtigen Befundes wurden Pyrolyseversuche von THF über verschiedenen Substraten durchgeführt: über Graphit, einer Mischung aus Graphit und KOH und über einer C_xK -Restverbindung zersetzte sich THF (etwa 10^{-2} mbar) erst ab etwa $450^\circ C$ zu Formaldehyd und Propylen, und in viel kleinerem Ausmaß zu Acetaldehyd und Ethylen. Die Aldehyde ihrerseits zersetzen sich leicht bei geringfügig höheren Temperaturen zu CO , H_2 und Alkanen [26].

Überraschenderweise konnte das bei der Zersetzung des THF in Graphit-Kalium nach dem Mechanismus der Ether-spaltung entstehende erste Produkt Butyraldehyd (oder Butanol) in deutlicher Menge nachgewiesen werden. Weiterhin

findet sich das bereits in der Gasphase nachgewiesene Cyclopropan auch in den Flocken eingeschlossen.

Die Behandlung der Flocken nach der Umsetzung mit THF mit Wasser führt zwar zu keiner sichtbaren Veränderung, wohl aber laufen weitere Reaktionen der in den Flocken eingeschlossenen Substanzen mit Wasser ab. Dies bestätigt die auf Grund der XRD-Daten gemachte Annahme, daß auch die Reaktion von C_8K mit THF zu - allerdings stark fehlgeordneten - ternären GICs führt. Das Auftreten von Isobutenen und das Fehlen von Cyclopropan für diese Proben deutet auf die Beteiligung radikalischer Zwischenstufen in der Zersetzung von THF unter diesen speziellen Bedingungen hin.

Die Abb.5 bis 7 zeigen die Temperaturabhängigkeit der Abgabe einiger interessanter Gase für die jeweils drei Proben. Die Intensitäten sind in allen Diagrammen auf eine gemeinsame Basis bezogen.

Die Wasserabgabe ist in Abb.5 dargestellt; der Kurvenverlauf in Abb.5b für die mit H_2O reagierte Probe ist absolut typisch für alle diese Proben. Bemerkenswert ist der hohe Anteil an in Graphit eingeschlossenem Wasser (Intensität zwischen $200^\circ C$ und $400^\circ C$) und der scharfe Peak bei etwa $150^\circ C$: die genau gleiche Linienform wurde für die Wasserdesorption von KOH gefunden. Offenbar liegt das Wasser in Form von KOH-Hydrat im Graphit und nicht in freier Form vor.

Die Reaktion von THF mit C_8K lässt nahezu kein Wasser entstehen, und es resultiert die unspezifische Kurve in Abb.5b unten.

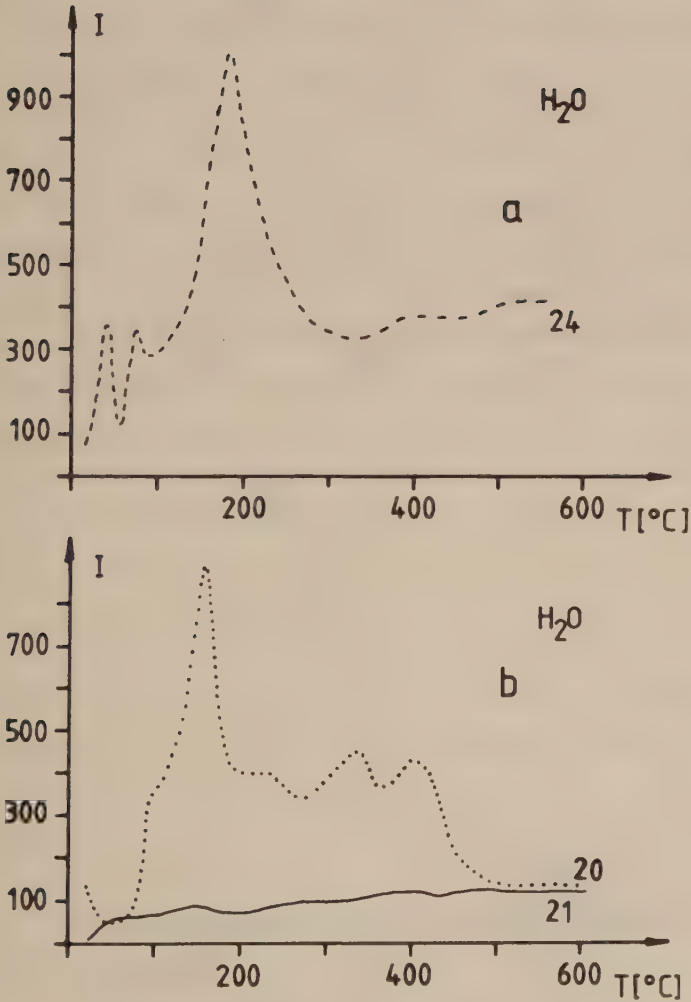


Abb. 5 Thermische Auslagerung von Wasser: a) Probe 24 C₈K + THF gewaschen; b) Probe 20 C₈K + H₂O und Probe 21 C₈K + THF.

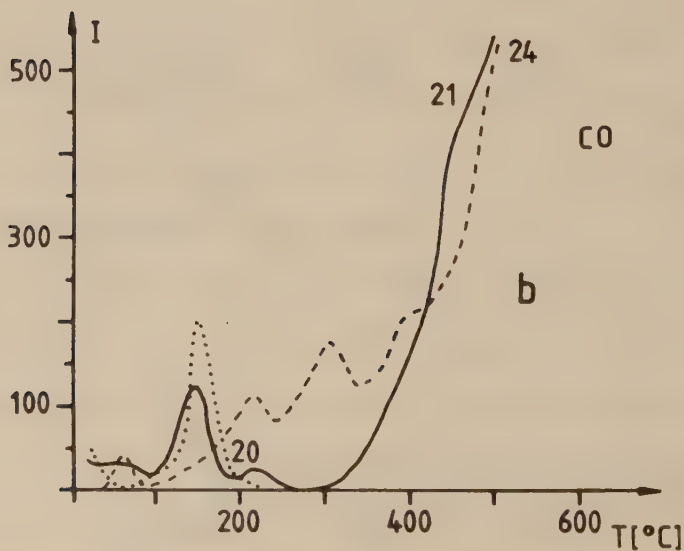
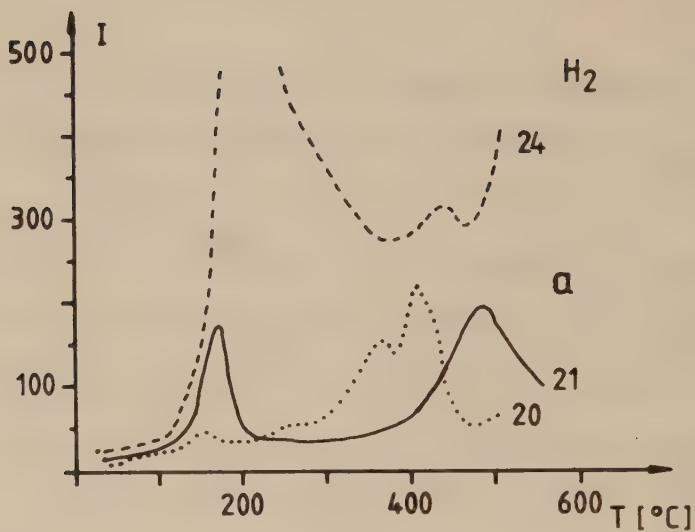


Abb. 6 Gasentwicklung während der thermischen Zersetzung
a) Wasserstoff - das Maximum für Probe 24 ist bei 920 Einheiten der Intensität; b) Kohlenmonoxid

Waschen mit Wasser führt offenbar zum Einschluß von signifikanten Mengen an H_2O und zur Bindung von Wasser an die oberflächlich vorhandenen Kaliumverbindungen (SEM), wie der scharfe Peak unter $100^\circ C$ in Abb.5a zeigt.

In Abb.6a ist die Wasserstoffentwicklung dargestellt. Ganz klar zu sehen ist, daß - im Gegensatz zu Behauptungen in der Literatur [15,16] - sehr wohl Wasserstoff in die Reaktionsprodukte eingeschlossen wird, sei es gasförmig oder als ternäre Wasserstoff-GIC, und während der Aufblähung der Flocken freigesetzt wird. Die Intensität der Doppellinie um $400^\circ C$ ist stark teilchengrößenabhängig und folgt der Tendenz des Wasserstoffdefizits von Tabelle 1. Die H_2 -Entwicklung der THF-Proben ist allgemein unspezifisch: das Maximum bei etwa $500^\circ C$ stammt von der Pyrolyse des THF.

Überraschend intensiv ist die Entwicklung von H_2 aus der mit Wasser gewaschenen Probe 24. Offenbar zerstört die Vorbenhandlung der Kalium-GIC mit THF die Flocken bereits so sehr (siehe SEM), daß sich bei der Reaktion mit Wasser keine Kalium-Restverbindungen mehr bilden können. Andererseits sorgt der hydrophile "Überzug" mit organischem Polymeren dafür, daß der Hauptteil des entstandenen Wasserstoffs in dem Gerüst der früherer Graphitflocke verbleibt.

Die Kurven für die CO-Entwicklung sind beherrscht von dem Anstieg überhalb $400^\circ C$, der auf thermische Zersetzung von THF, Folgeprodukten und OH-Gruppen auf der Kohlenstoffoberfläche zurückzuführen ist. Das Maximum bei $150^\circ C$ für Probe 21 beweist außerdem, daß CO nicht nur ein

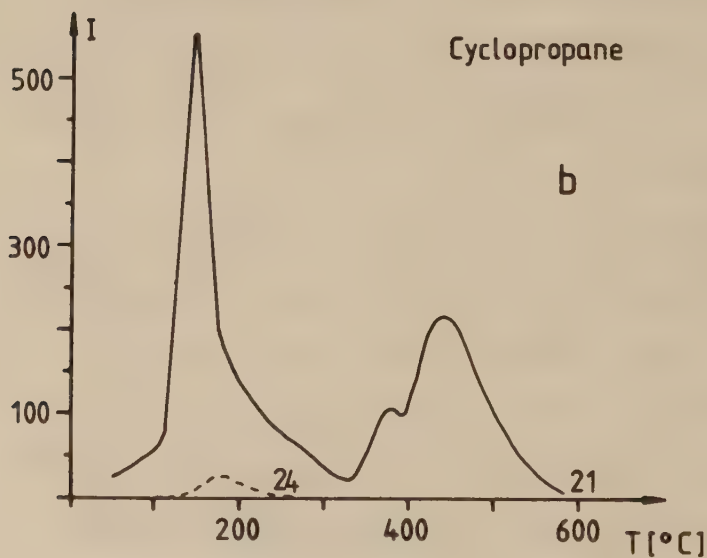
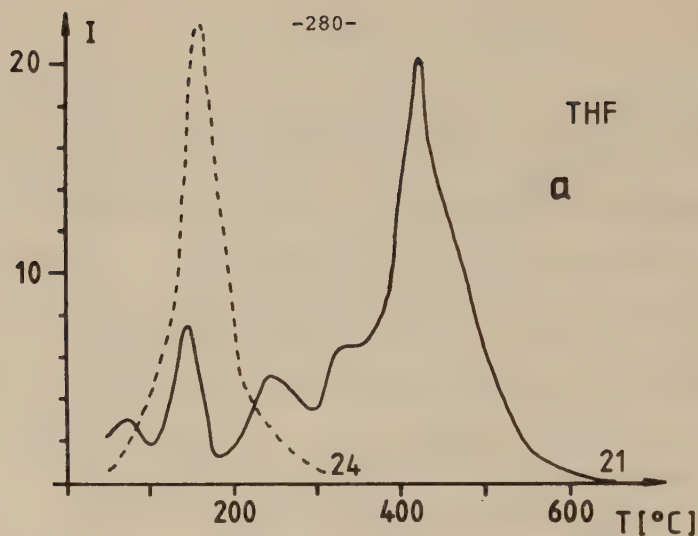


Abb. 7 Auslagerung von THF (a) und eines typischen Spaltprodukts Cyclopropan (b). Diese Verbindungen wurden durch ihre Molekülpeaks eindeutig identifiziert und mit Empfindlichkeitsfaktoren an die universale Intensitätsskala angepasst. Beachte den Mengenunterschied von THF und Spaltprodukt Cyclopropan.

Pyrolyseprodukt ist, sondern auch ursprünglich in der Reaktion der GIC mit Wasser entsteht.

Die sehr geringe THF-Entwicklung (Abb.7a) weist für Probe 21 das erwartete Maximum während der Aufblähung des Materials auf. THF solvatisiert das verbliebene Kalium und bildet die bereits öfter erwähnte fehlgeordnete GIC. Die Behandlung mit Wasser zerstört offenbar die Dichtung aus organischen Polymeren und der Desorptionspeak erscheint bei derjenigen (tieferen) Temperatur, bei der auch die anderen Gase entweichen.

Abb.7b schließlich zeigt die Cyclopropanentwicklung (hier wurde eine genaue Untergrundkorrektur nötig, da THF merklich zu Cyclopropan in der verwendeten Ionenquelle fraktioniert wird). Drastisch fällt hier der Effekt des "Waschens" mit Wasser auf, nahezu das gesamte Cyclopropan reagiert zu anderen Produkten.

Zusammenfassend sei herausgestellt, daß die thermische Zersetzung der Reaktionsprodukte klar zeigte, daß wesentliche Mengen von Reaktionsprodukten in der Kohlenstoffmatrix eingeschlossen werden. Diese Gase werden in einem ruhigen Schritt bei 150°C und einem explosionsartigen Schritt um 300°C abgegeben. Der erste Schritt dürfte von der Desorption der schichtartigen Strukturen (siehe SEM) stammen, der explosionsartige Schritt ist mit der Zerstörung der Schichtstruktur der Graphitflocke und dem Platzen der Muscheln und "Luftballons" verbunden. Aus den relativen Intensitäten der Desorptionspeaks kann geschlossen werden, daß Produkte, die komplizierte Reaktionen zu ihrer Bildung

voraussetzen, bevorzugt in den Muscheln eingeschlossen sind, während Reagenzien und unspezifisch entstehende Produkte wie H_2 in beiden Schritten freigesetzt werden.

Reaktionen von Graphit-Kalium mit Lösungen von Metallsalzen in THF

Folgende drei Typen von Reaktionen wurden - hauptsächlich wegen erstaunlicher Berichte in der Literatur - untersucht:

- a) Austausch von Kalium gegen in situ reduzierte Nebengruppenmetalle [8];
- b) Autausch von Kalium gegen Grignard-Reagenzien [10];
- c) Austausch von Kalium gegen Nebengruppenmetalle in der formalen Oxidationsstufe 0 in Form ihrer Carbonyl-Verbindungen.

Alle diese Reaktionen blieben erfolglos, bis auf die Reaktion von C_8K mit $ZnCl_2$ in THF, bei der ein $[Zn(THF)_4]Cl_2$ -Komplex in die GIC zusätzlich eingelagert wurde. Allgemein entstanden nur schwer charakterisierbare komplizierte Produkte aus Graphit mit einigen stark fehlgeordneten intercalierten Bereichen, vermischt mit KOH/KCl und verschiedenen Metallverbindungen wie Hydroxide, Hydroxochloride etc., die nur teilweise durch den kombinierten Einsatz von XRD und EDAX charakterisiert werden konnten. Die konventionellen analytischen Methoden alleine erlauben wohl nicht, die Existenz der behaupteten Metall-

GICs nachzuweisen oder zu widerlegen. Berücksichtigt man jedoch, daß

a) einige Literaturinterpretationen von XRD-Daten stark fehlerhaft sind, [8]

b) die als luftstabil beschriebenen Verbindungen in Wirklichkeit durchaus luftempfindlich sind, wie man es für teilweise ausgelagerte Graphit-Kalium-Verbindungen erwartet,

c) ausführliche Untersuchungen der Morphologie und Elementverteilung mit SEM und EDAX (line scans) nur zahlreiche Hinweise für die Existenz von Phasengemischen und/oder Graphit-Kalium-Intercalaten ergaben, so darf die Existenz dieser behaupteten Nebengruppenmetall-GICs als äußerst unwahrscheinlich gelten; alle in der Literatur als Beweise aufgeführten Argumente lassen sich auch zwanglos und widerspruchsfrei mit dem Vorliegen eines Phasengemisches aus binären und ternären GICs und Niederschlägen von KOH/KCl und Metallverbindungen erklären.

Da sich für die in dieser Arbeit im Vordergrund stehende Frage der chemischen Reaktivität keine neuen Erkenntnisse hinausgehend über die der Untersuchung der Reaktion der Lösungsmittel alleine mit Graphit-Kalium ergaben, wird nach einem kurzen Abschnitt über die angewendeten Darstellungsverfahren eine möglichst zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse dieser sich als sehr aufwendig und langwierig herausstellenden Versuchsserie versucht.

Darstellungsversuche für Metallgraphite

Die Reaktion mit Nebengruppenmetallchloriden wurde exakt nach Vorschrift [8] mit genau gleichen Mengen durchgeführt. Jeweils 24 mmol Metallchlorid wurden in Mengen entsprechend der Stöchiometrie von Gleichung (3) eingesetzt. In den Fällen, wo diese Menge nicht vollständig in 125 ml THF gelöst werden konnte, wurde der verbleibende Bodenkörper in fester Form auf einmal zugesetzt, nachdem die kaltgesättigte THF-Lösung auf die Suspension von C_8K in 25 ml THF getropft worden war. Diese Suspension enthielt goldene C_8K -Teilchen bis der erste Tropfen Metallchlorid-Lösung zugetropft wurde; danach änderte sich die Farbe schlagartig nach blau und schwarz.

Da sich in der Literatur eine Debatte über Beobachtungen während der Reaktion findet [8,28], werden werden diese Beobachtungen zusammen mit Messungen der Metallkonzentration und pH-Änderung während der Reaktion in Tabelle 5 wiedergegeben. Es wurde angenommen, daß die Reaktion nach folgender Gleichung abläuft:



Probenbezeichnungen und elementaranalytische Daten der erhaltenen Produkte sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Die großen Unterschiede in den analytischen Daten der Präparate vor und nach dem Waschen mit verdünnter HCl (2 n) deuten bereits auf die oben erwähnte Mehrphasigkeit der Proben hin, die visuell eine graue Farbe zeigen.

Tabelle 5 Die Reaktion von C_8K (S40) mit Metallchloriden in THF

Probe Nr.	1 =	3 =	5 =	6 =	8 =
Reagens	$ZnCl_2$	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	$FeCl_3$	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	$MnCl_2 \cdot 4H_2O$
Farbe der reinen THF Lösung	farblos	violett	dunkelgrün	dunkelblau	rosa
Metallverbrauch a)					
nach 0.5 Std	7	26	40	6.25	10
nach 48 Std	24	33	42	35.0	17
ΔpH					
nach 0.5 Std	+0.25	+1.15	+0.12	-0.25	+0.19
nach 48 Std	+0.33	-0.85	+0.55	-0.25	-0.22
Gasentwicklung					
nach 0.5 Std	keine	heftig	gering	gering	wenig
nach 48 Std	sehr wenig	keine mehr	gering	keine mehr	wenig
Farbe der Lösung					
nach 0.5 Std	farblos, trüb	violett	braun	grünblau	rosa
nach 48 Std	schwarz	hellviolett	grün	tiefgelb	farblos
Wärmeentwicklung					
	sehr wenig	sofort, heftig	deutlich	gering	gering

a) Zahlen in %, 24 mMol = 100%

Die Analysen wurden wie folgt durchgeführt: ein Aufschluß jeder Probe mit $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$ diente zur Cl^- -Bestimmung (potentiometrisch mit AgNO_3), aus einem weiteren Aufschluß mit $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ wurde Kalium durch Flammenemission und das Nebengruppenmetall durch Flammen-AAS bestimmt (siehe auch Kapitel 2 und 4).

Durch zeitliche Verfolgung der Änderung der Metallionenkonzentration und des pH-Wertes der hydrolysierten THF-Lösung, deren Ergebnisse in Abb.8 dargestellt sind, ließen sich folgende Schlüsse ziehen:

- a) wiederum tritt ein deutlicher Teilchengrößen-Effekt auf. Während bei den AF-Partikeln der Reaktionsverlauf kontinuierlich ist (Abb.8b), beobachtet man bei den großen Madagaskar-Flocken einen unregelmäßigen zeitlichen Verlauf, vermutlich infolge Blockade der einzig reaktiven Prismenflächen mit Niederschlägen von KCl und Nebengruppenmetallverbindungen;
- b) die Reaktionen verlaufen sicher nicht stöchiometrisch im Sinne von Gleichung (3);
- c) die pH-Änderungen sind relativ klein, da der pH-Erhöhung durch Bildung von KOH eine pH-Erniedrigung durch Hydrolyse der Nebengruppenmetallverbindungen entgegenwirkt. Die mehrfach beobachtete endgültige Abnahme des pH in der Lösung (Tabelle 5) deutet auf eine wesentliche Beteiligung der Hydrolysereaktion am Gesamtumsatz des Nebengruppenmetallchlorids hin.

Zu den Elementaranalysen, die generell der Bildung von Produkten nach Gleichung (3) widersprechen, sei noch

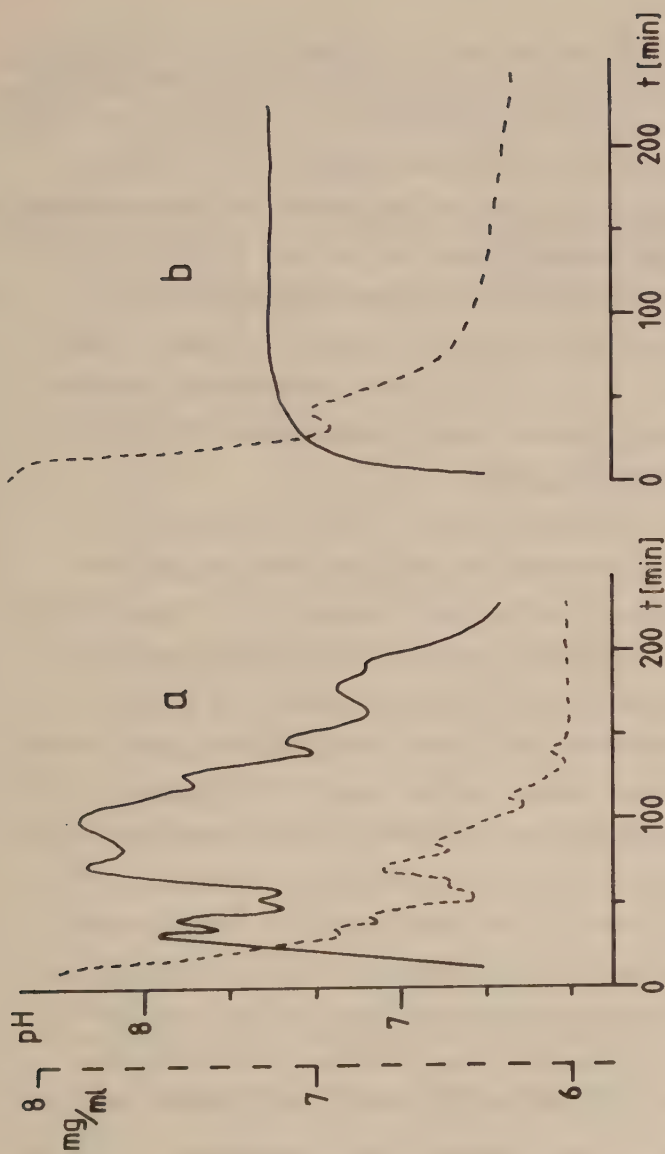


Abb. 8 Zeitlicher Verlauf der pH-Wertänderung (durchgezogene Kurven) und der Zn^{2+} -Ionenkonzentration (gestrichelte) für die Umsetzung von C_8K (a) Madagaskarflocke, (b) AF-Pudergraphit mit $ZnCl_2$ in THF.

angemerkt, daß sich die Identifizierung der Nebengruppenmetallgraphite in [8] lediglich auf C-Analysen, und nicht auf Metallhalogenid-Analysen stützt; die C-Analyse ist wegen der Co-Intercalation von THF in das Produkt generell zu hoch und scheint, folgt man den Berechnungen von [8], die Anwesenheit von Chlorid völlig zu überdecken.

Die Reaktion von C_8K mit $ZnCl_2$ ist insofern bemerkenswert, als sie als einzige zu elementaranalytischen Daten führt, wie sie von "Zn-Graphit" zu erwarten wären (Probe 2 in Tabelle 6).

Die Ursache dafür liegt in der Bildung von wohl definierten Addukten von $ZnCl_2$ mit THF, die offenbar in den Graphit im Zuge der Solvation des eingelagerten Kaliums mit eingebaut werden: es entstehen quarternäre Graphitverbindungen. Freies $ZnCl_2$ reagiert in THF zu einem unlöslichen farblosen, röntgenkristallinen Produkt, das sich nach seinem Infrarot- und ^1H -NMR-Spektrum sowie einer C,H,Zn-Analyse als $[Zn(THF)_4]Cl_2$ formulieren lässt.

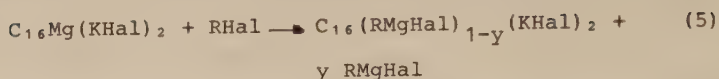
Reaktionen mit Grignardverbindungen wurden mit C_8K und $C_{24}K$ sowie C_2H_5MgJ oder CH_3MgBr in THF und Dibutyl-ether (welcher selbst nicht mit C_8K reagiert) durchgeführt. Es ergaben sich sowohl bei $22^\circ C$ wie bei $-48^\circ C$ stark exotherme Reaktionen, heftige Entwicklung von Alken und eine völlige Zerstörung der Graphitflocken zu schwarzem Pulver in einen dicken Niederschlag von Magnesiumhalogenid innerhalb der Reaktionszeit von 6 Stunden. Folgende Gleichungen sollen die ablaufenden Reaktionen [10] beschreiben:

Tabelle 6 Elementaranalysen der festen Reaktions-
produkte von C_8K (S40) mit Übergangsmetallchlorid-Lösungen

Proben Nr.	Reagens	%K	%Cl	%Über- gangs- metall	Cl/Übergangs- metall Verhältnis
<u>1</u>	$ZnCl_2$	7.6	11.7	11.4	1.89
<u>2</u>	a)	1.6	2.0	8.1	0.46
<u>3</u>	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	3.4	15.0	4.6	5.40
<u>4</u>	a)	3.3	2.3	0.2	24.93
<u>5</u>	$FeCl_3$	3.2	0.9	0.2	6.09
<u>6</u>	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	9.9	17.3	14.9	2.09
<u>7</u>	a)	3.4	2.3	1.8	2.28
<u>8</u>	$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	7.2	14.8	n.d.	-
<u>9</u>	a)	2.7	1.7	n.d.	-
<u>10</u>	$ZnCl_2$ b)	13.8	13.4	11.8	2.10
<u>11</u>	$FeCl_3$ b)	0.76	11.2	1.7	10.2

a) vorherige Probe, mit kalter 2n HCl gewaschen

b) in einer Mischung (9:1) von THF und HMPT



Da es sich um Gleichgewichtsreaktionen handeln sollte, wurde sowohl die Reaktion $\text{C}_8\text{K} + \text{MgBr}_2 + \text{EtBr}$, als auch die direkte Einwirkung einer Lösung von RMgHal auf C_8K , jedes Mal erfolglos, versucht.

Die Umsetzungen der Metallcarbonyle erfolgten wie die Reaktionen mit Grignard-Verbindungen unter genau den gleichen Bedingungen wie die Reaktionen mit Nebengruppenmetallchloriden. Die Resultate sind in Tabelle 7 wiedergegeben. Es sei angemerkt, daß die Hydridocarbonylate nicht durch Spuren von Wasser, sondern durch die vorausgehende Zersetzung des THF durch Graphit-Kalium entstehen, wie durch zeitliche Verfolgung ihrer Konzentration im IR-Spektrum der Lösung im Verhältnis zu der der erwarteten mehrkernigen Carbonyle gezeigt werden konnte.

Die festen Produkte erwiesen sich nach dem Abfritten und Trocknen allgemein als stark gittergestörter Graphit vermischt mit (001)-Reflexen von $\text{C}_{72}\text{K}(\text{THF})$ und einer weiteren Serie von (001)-Reflexen mit einem I_c -Wert von 1260 - 1270 ($\pm 1.2\%$). Diese 001-Serie stammt vermutlich von $\text{C}_{48}\text{K}(\text{THF})_n$, also nicht-stöchiometrischen Phasen, deren THF-Gehalt zwischen oder über denen liegt, die eindeutig durch $n = 1,2$ oder 2.5 bestimmt sind.

Tabelle 7 Reaktionen von C₈K (Madagaskar) mit Metallcarbonylen in THF

Proben Nr.	16 Fe(CO) ₅	17 Mo(CO) ₆	18 Cr(CO) ₆	19 Ni(CO) ₄
Verwendetes Carbonyl				
CO Entwicklung bei -78°C bei 25°C a)	+ - orange ↓ braun	+ + farblos ↓ grün	+ - farblos gelb grün	+ ++ keine
Farbänderungen während der Aufarbeitung				
Übergangsmetallge- halt des Graphites	1.93 %	1.33 %	0.08 %	0.89 %
Farbe des weiteren festen Produktes	dunkelrot	dunkelgelb	grün	farblos
Identifizierung b)	K[HF ₂ (CO) ₄]	Mo(CO) ₆ K [HMo ₂ (CO) ₁₀]	Cr(CO) ₆ K [HCr ₂ (CO) ₁₀]	nicht möglich
Weitere Spezies in der THF Lösung b)	[HFe ₂ (CO) ₈] ⁻	---	[HCr ₂ (CO) ₈] ⁻	---

- a) nach Aufwärmen auf Raumtemperatur
b) durch IR Spektroskopie und zum Teil ¹H NMR

Pulverdiffraktometrie

Tabelle 8 fasst die Resultate einer so weitgehend wie möglich durchgeführten Analyse der zum Teil extrem komplexen Beugungsprofile zusammen. Die Abb.9 und 10 geben einen Eindruck der Probleme. Die senkrechten Linien bezeichnen die Linienlagen aus Literatur [28]. Die Pfeile in Abb.9 geben die in Literatur [29] angegebenen Reflexe wieder, die eine zweite Stufe Kobalt-Graphit beweisen sollen, sich aber wesentlich plausibler als (001)-Reflexe von $C_{48}K(THF)_2$ interpretieren lassen, eine Verbindung die auch unter den Reaktionsbedingungen von [29] entstanden sein dürfte. Abb.10 zeigt deutlich, daß die Mehrzahl der Linien von einem kristallinen Niederschlag verursacht werden, der sich leicht durch verdünnte HCl entfernen lässt. Allgemein ist zu sagen, daß die XRD-Daten nur durch ausführliche begleitende SEM/EDAX-Daten einigermaßen zweifelsfrei interpretiert werden konnten.

Die sehr unterschiedlichen Schlußfolgerungen aus Pulverdiffraktogrammen, deren Reflexlagen (siehe Abb.9 und 10) offenbar sehr ähnlich in der vorliegenden Arbeit und in der Literatur [29,30] bestimmt wurden, zeigen deutlich wie wichtig eine sorgfältige Analyse von instrumentell einwandfreien Diffraktogrammen ist:

- a) es sollten alle Linien interpretierbar sein;
- b) I_c -Werte sollten nicht aus einzelnen Reflexen, sondern aus 001-Serien, die im allgemeinen aus Intensitätsabfolge und Linienform erkennbar sind, berechnet werden;

Tabelle 8 Röntgencharakterisierung (XRD) von Reaktionsprodukten von C_8K a)

Proben Nr.	Reagens	(001) Serien identifizierte Produkte	b) Werte in pm nicht identifizierte Produkte
1	$ZnCl_2/THF$	KCl , gr, $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ c)	1042(± 0.75), 1774(± 1.26)
2	$ZnCl_2/THF$ d)	gr, C_8K , KCl	963(± 2.29)
3	$CoCl_2 \cdot 6H_2O/THF$	KCl , gr e), $C_8K(THF)_2$, hohe Stufen	1080(± 4.4)
4	$CoCl_2 \cdot 6H_2O/THF$ d)	C_8K , KCl , gr	944(± 0.4)
5	$FeCl_3/THF$	gr, C_8K f), $C_8K(THF)_2$	
6	$CuCl_2 \cdot 2H_2O/THF$	KCl , $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$ g), KOH h)	948(± 0.98), 1112(± 1.1)
7	$CuCl_2 \cdot 2H_2O/THF$ d)	C_8K f), gr	956(± 2.2), 1421(± 0.9)
8	$MnCl_2 \cdot 4H_2O/THF$	KCl , KOH h), gr, $K_3Mn_2Cl_7$ i)	1457(± 0.95)
9	$MnCl_2 \cdot 4H_2O/THF$ d)	gr, KCl , C_8K f)	
10	$ZnCl_2/HMPT/THF$	KCl , gr, $C_2K(THF)_2$	974(± 0.48), 1038(± 1.53)
11	$FeCl_3/HMPT/THF$	gr e), KCl , C_8K f)	
12	$(C_2H_5)_2MgJ/THF, -48^\circ C$	C_8K , C_8K , $C_7K(THF)$, MgJ_2 k)	1676(± 2.54), 1469(± 1.80)
13	$(C_2H_5)_2MgJ/THF, RT$	$C_8K(THF)_2$, MgJ_2 k), KJ l), gr	
14	$(CH_3)_2MgBr/(C_4H_9)_2O, -48^\circ C$	gr e), $MgBr_2 \cdot 6H_2O$ m)	1445(± 2.38)
15	$(CH_3)_2MgBr/(C_4H_9)_2O, RT$	$MgBr_2$ n), $MgBr_2 \cdot 6H_2O$ m), gr e)	1440(± 1.88)
16	$Fe(CO)_5/THF$	gr e), $C_7K(THF)$	1271(± 1.13), 1388(± 0.47)

- a) Hauptkomponente unterstrichen; b) Fehler in % sind Standardabweichungen der Mittelwerte von mindestens fünf (001) Reflexen, c) JCPDS Karte Nr. 7-159; d) gewaschen mit $2n HCl$ entsprechend der Vorschrift in Lit. 8 ; e) nur (001) Reflexe; f) fehlgeordnet; g) JCPDS Karte Nr. 18-439; h) JCPDS Karte Nr. 21-645; i) JCPDS Karte Nr. 19-957; k) JCPDS Karte Nr. 4-881; l) JCPDS Karte Nr. 4-551; m) JCPDS Karte Nr. 24-702

- c) der diagnostische Wert eines I_c -Wertes sollte nicht überschätzt werden: nur bei zusätzlichen Informationen (hier aus SEM und EDAX gewonnen) lassen sich plausible Zuordnungen treffen;
- d) der komplizierende Einfluß von Stapelfehlern auf das Intensitätsprofil und die geneuen Linienlagen (siehe Kapitel 2) darf nicht unterschätzt werden.

Die typische Intensitätsverteilung einer (001)-Serie weist als intensivste Reflexe diejenigen auf, die die Lage des Graphit (002)-Reflexes einschließen: sie sind entweder als (00n) und (00n+1) oder (00n+1) und (00n+2) zu indizieren. Die Indizes hängen von der Dicke der eingelagerten Schicht ab: für atomare Intercalate (Donor-GICs) gelten die niederen Werte, mit molekularen Gast-spezies ist die Aufweitung größer als die Dicke einer Graphitschicht und daher gelten die größeren Werte.

Weiterhin sei darauf hingewiesen, daß auf Grund der oben angegebenen allgemeinen Interpretationsprobleme weder Debye-Scherrer-Aufnahmen noch Röntgenbeugung an Einkristallen auch nur geringen Wert zum Nachweis der Bildung einer Nebengruppenmetall-Graphitverbindung haben, solange die Anwesenheit einer anderen GIC (hohe Stufe Graphit-Kalium oder ternäre $\text{THF-C}_x\text{K}$ -Phasen) nicht sicher auszuschließen ist.

Diese Prinzipien seien am Beispiel der Diffraktogramme von "Kobalt-Graphit" erläutert. Sie dienen weiterhin als Richtlinien für die Erstellung von Tabelle 8.

Unmittelbar nach der Synthese (Abb.9 oben) zeigt das

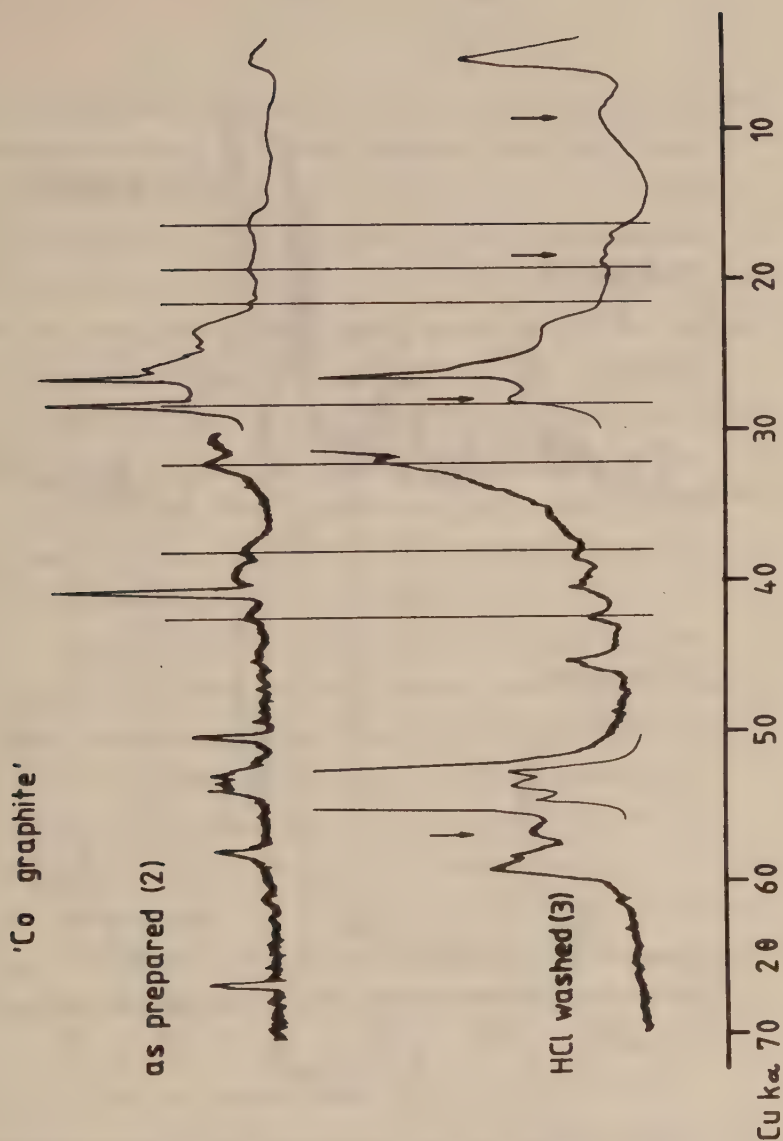


Abb. 9 XRD Beugungsdiagramm von Probe 2 und Probe 3 ($C_8K + CoCl_2 \cdot 6H_2O$ und nach Waschen mit HCl). Senkrechte Linien beziehen sich auf Reflexlagen aus [28], die Pfeile zeigen die Reflexe an, die von einer 2. Stufe Co-Graphit stammen sollen [29].

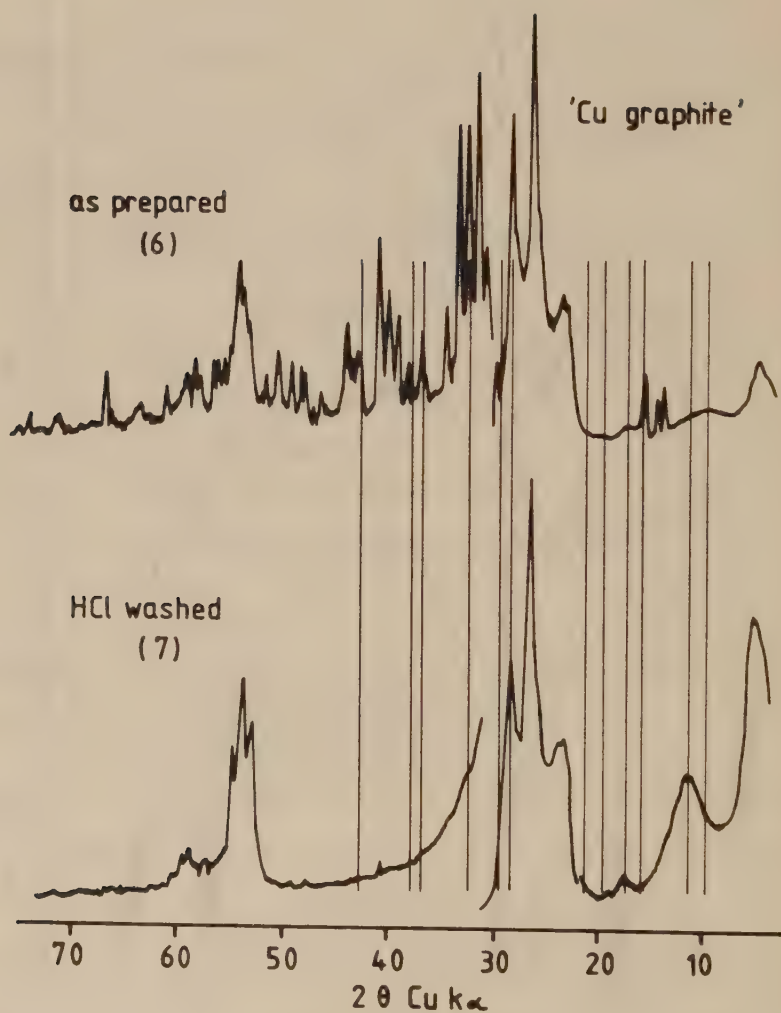


Abb.10 Beugungsdiagramm des Reaktionsproduktes von C_8K mit $CuCl_2 \cdot 2H_2O$
a) vor Waschen (Probe 6), b) nach Waschen mit 2 n HCl (Probe 7).

Diffraktogramm hauptsächlich KCl (Reflexe bei 28° und 40°), schwache Reflexe für freien Graphit, eine (001)-Serie, die $C_{48}K(THF)_2$ zugeordnet werden kann und einige Reflexe in der Gegend der (001)-Reflexe von Graphit, die hohen Stufen von wahrscheinlich Graphit-Kalium zugeordnet werden können. Nach dem Waschen (Abb.9 unten) werden die Reflexe für die hohen Stufen von C_xK dominant, die KCl-Reflexe sind verschwunden und zwei neue (001)-Serien treten auf: eine davon ist klar der vierten Stufe Graphit-Kalium zuzuordnen, die andere (Pfeile in Abb.9) weist einen I_c -Wert von 944 pm auf und wurde in [28] als zweite Stufe Kobalt-Graphit interpretiert.

Die Tatsache, daß diese Serie erst nach der HCl-Behandlung auftritt und die diffuse Linienform sprechen jedoch vielmehr für eine Graphit-Kalium-Restverbindung - eventuell mit THF solvatisiert. Eine Vermutung, die durch das Fehlen von Kobalt in der Probe (Analyse 0.2%, EDAX völlig negativ) wesentlich erhärtet wird.

Abschließend sei noch darauf hingewiesen, daß diese Verbindungen luftempfindlich sind. Abb.11 gibt Ausschnitte von Diffraktogrammen für "Mn-Graphit" wieder.

Die Hauptlinie ist der Graphit (002)-Reflex, der an Luft für die ungewaschene Probe (8) zunimmt. Der zweite scharfe Reflex stammt von KCl, er verschwindet durch das Waschen (9). Nach dem Waschen sind die Proben über Jahre hinaus stabil.

Offenbar führt die Behandlung von C_8K mit Metallchlorid-THF-Lösungen zu ähnlich luftempfindlichen Ver-

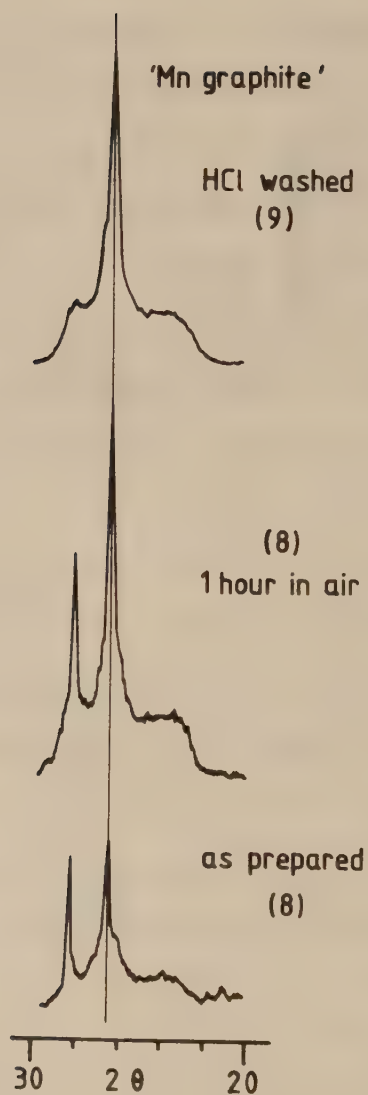


Abb. 11 Veränderung der XRD-Profile für
Mn Graphitproben 8,9 an Luft

bindungen wie die Behandlung von $C_xK(THF)_n$ mit Wasser (siehe oben); das Waschen mit HCl zerstört die Ausgangs-GIC bis auf eine Restverbindung (breite Strukturen links und rechts von Graphit (002) in Abb.11).

Zusammenfassend lässt sich feststellen, daß die Charakterisierung der Produkte von Austauschreaktionen von C_xK mit anderen Metallverbindungen zwar keinen positiven Beweis für die Existenz von C_xM liefert, auf Grund der komplizierten Natur dieser Proben der definitive Nachweis ihrer Nicht-Existenz jedoch ebenfalls nicht möglich ist. Neben den in dieser Arbeit aufgezeigten plausiblen Beschreibungen der Produkte der Austauschreaktionen ohne die Annahme von C_xM -GICs spricht auch eine neue Untersuchung von Katalysatoren [31] auf der angeblichen Basis von Nebengruppenmetall-GICs, die kommerziell erhältlich sind (sog. Graphimets der Fa. Ventron) und nach dem Reduktionsverfahren von [30] hergestellt werden, eindeutig gegen die Existenz der Nebengruppenmetall-GICs.

Rasterelektronenmikroskopie und EDAX *

Diese Methode erwies sich als unentbehrlich zur Analyse der Produkte. Sie liefert Informationen über

Eine ausführliche Beschreibung dieser Ergebnisse findet sich zusammen mit den entsprechenden Photographien im bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie eingereichten Umlaufexemplar dieser Dissertation. Aus wirtschaftlichen Gründen mußte auf die Aufnahme aller Photographien in die

- a) die Mehrphasigkeit der Produkte;
- b) die Natur der an den Graphiten anhaftenden Niederschläge;
- c) die Anwesenheit oder Abwesenheit von Elementen in den Graphitteilchen oder Niederschlagsphasen;
- d) die räumliche Verteilung von Elementen in einer Graphitflocke.

Die folgenden zwei Beispiele sollen die Anwendung der Methode verdeutlichen:

Im Rasterelektronenmikroskop (SEM) sieht man bei Mn-Graphit Graphitflocken, die, vor allem an den Prismenflächen, von zweierlei Formen eines Niederschlags dick (einige μm) bedeckt und überkrustet sind. Abb.12 zeigt EDAX-Profile für die K-Emission von Cl, K und Mn.

Abb.12a stammt von der Punktanalyse auf ein Niederschlagsteilchen. Klar ist die Anwesenheit von viel Chlor neben Mn zu erkennen, es kann sich aber nicht um $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ handeln (Cl : Mn Flächenverhältnis 1.8 : 1). Zusammen mit XRD-Befunden deutet das auf eine Beschreibung des Niederschlags als Gemisch von Mn-Oxihydrat und KMnCl_3 . Die Analyse eines sauberen Stücks der Oberfläche einer Graphitflocke (Abb.12b) beweist, daß K und Cl die Hauptelemente sind, und daß kein wesentlicher Austausch K gegen Mn zwischen den Graphitschichten stattgefunden hat,

gedruckte Dissertation verzichtet werden. Die Veröffentlichung in Fachzeitschriften ist beabsichtigt.

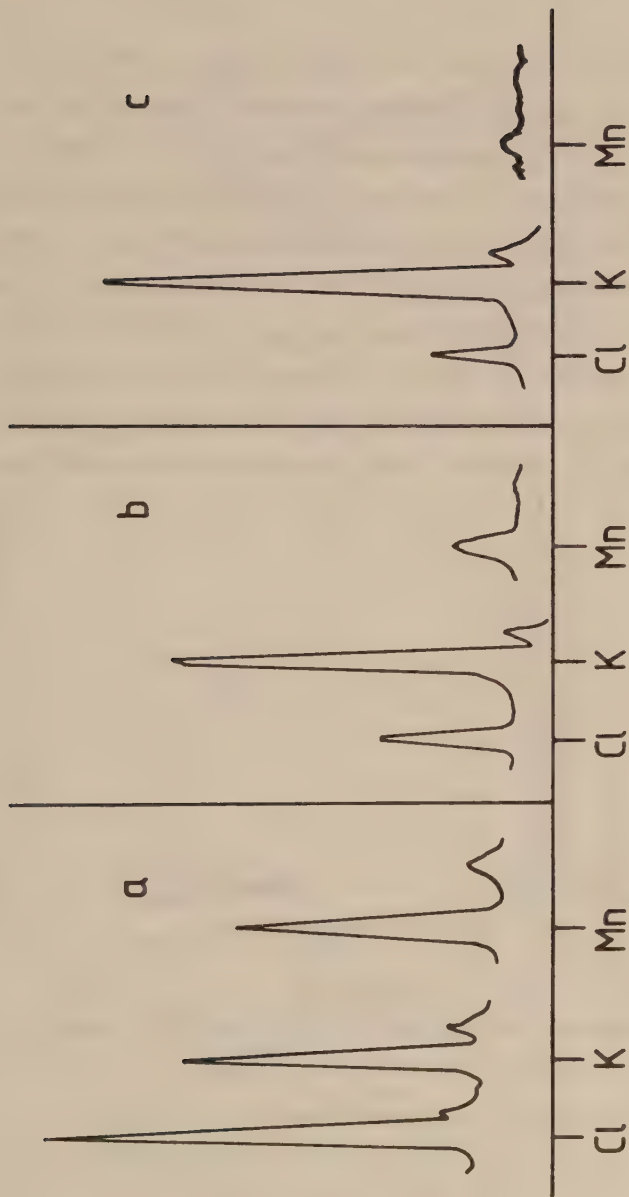


Abb. 12 EDAX Profile für Mn Graphite (8), siehe auch Text.

zumal Waschen mit HCl den Mn-Gehalt weiter drastisch reduziert (Abb.12c). Dieses Verhalten spricht für den Einschluß von dreidimensionalen Kristallen von KMnCl_3 in das zerstörte (siehe oben) Gefüge der Graphitflocken, es spricht sicher gegen die Anwesenheit von Mn-Graphit.

Das zweite Beispiel stammt aus dem System $\text{C}_8\text{K} + \text{FeCl}_3$. Abb.13 zeigt EDAX-Spektren und Abb.14 einen line scan für Fe und K, der über die laterale Elementverteilung längs einer Linie über die exakt senkrecht zum Elektronenstrahl orientierte Ebene Graphitflocke Auskunft gibt.

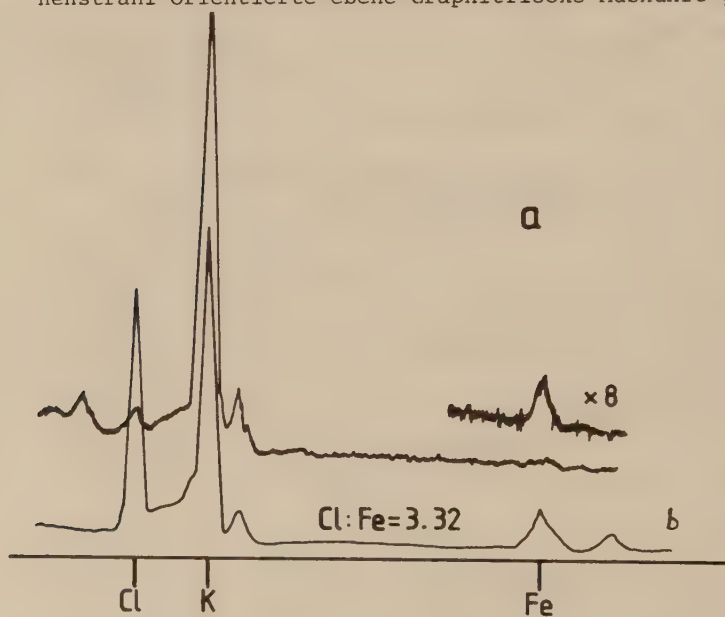


Abb.13 EDAX-Spektren von C_8K (S40) und FeCl_3 a) in THF; b) in HMPT + THF.

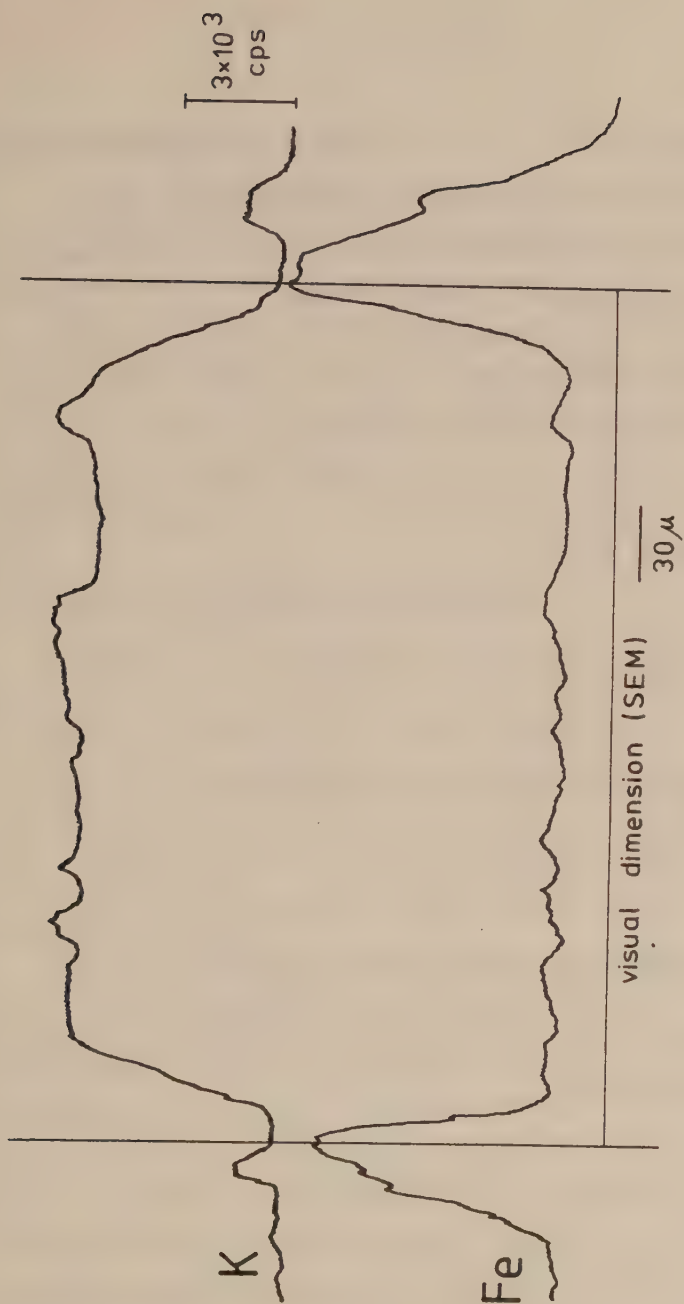


Abb.14 Line scan über eine Flocke von (S40) $C_8K + FeCl_3$ in THF.

Wäscht man die Probe der Reaktion $C_8K + FeCl_3$ in THF frei von großen Mengen an ausgefälltem KCl (das ebenfalls entstandene $FeCl_2$ bleibt in THF in Lösung, siehe Tabelle 6) erkennt man (Abb.13 oberes Spektrum), daß diese Probe nahezu ausschließlich aus Kalium GICs besteht (Fe-Gehalt 0.22%), die zudem stark fehlgeordnet sind (XRD). In HMPT/THF werden die Graphitflocken weitgehend exfoliiert und etwas Eisenchlorid wird - wieder als dreidimensionale Kristallite ($\sim 0.1 \mu m$) - eingeschlossen (Abb.13 unten).

Enthält das Reaktionsgemisch Spuren von Feuchtigkeit, bleibt $FeCl_x$ nicht in Lösung, sondern fällt auf den Prismenflächen der Graphitflocken aus, blockiert diese für jede weitere Reaktion und schützt das eingelagerte Kalium vor Reaktion und Auswaschung. Dies ist klar ersichtlich aus den lateralen Verteilungen von Fe und K; der Nachweis, daß es sich um Eisenoxihydrate handelt, gelingt leicht durch ein EDAX-Spektrum, das kein Chlor zeigt. Solche line scans zeigen überzeugend die heterogene Natur der Produkte dieser "Austauschreaktionen" und unterstützen die Interpretation der XRD-Daten wesentlich (siehe oben).

Thermische Zersetzung

Das typische Verhalten der Proben in der Thermo-
waage wurde bereits oben diskutiert. Erwähnt sei ledig-
lich noch, daß aus C_xK das Kaliummetall zwischen 350°C
und 400°C auslagert und dabei einen Metallspiegel an der
Glasapparatur zurücklässt; dies wurde auch früher beob-
achtet [33]. Keine der umgesetzten C_xK -GICs zeigten je-
doch den Metallspiegel, obwohl sie teilweise noch Ka-
liummetall enthielten. Dies zeigt, daß alle Proben ge-
nügen reaktives Material enthalten um eventuell ent-
stehenden Kaliumdampf sofort zu oxidieren.

Die Ergebnisse der thermischen Zersetzung im Massen-
spektrometer (siehe auch Kapitel 1,4 und oben) werden
für zwei typische Proben 5 ($C_8K + FeCl_3/THF$) und 13
($C_8K + C_2H_5MgJ$) diskutiert; die Gaszusammensetzung bei
vier charakteristischen Temperaturen und die Temperatur-
kurven für die THF-, H_2 - und H_2O -Entwicklung sind in
Abb.15 und 16 dargestellt.

Wegen des Verriegelungseffekts der Niederschläge
auf den Prismenflächen ist die Gasemission bis zur
Temperatur der Exfolierung relativ klein. Die Dominanz
der Wasserentwicklung bei Probe 13 erklärt sich durch
die Austrocknung der Niederschläge aus dem Grignard-
reagens (diese feinteiligen Produkte sind auch sicher
sehr hygroskopisch, weshalb einiges Wasser auch während
der Probenmanipulation eingeführt worden sein dürfte).
Die Wasserdesorption von Probe 5 ist sehr ähnlich dem
unspezifischen Verlauf der bei den C_xK/THF -Proben beob-

achtet wurde

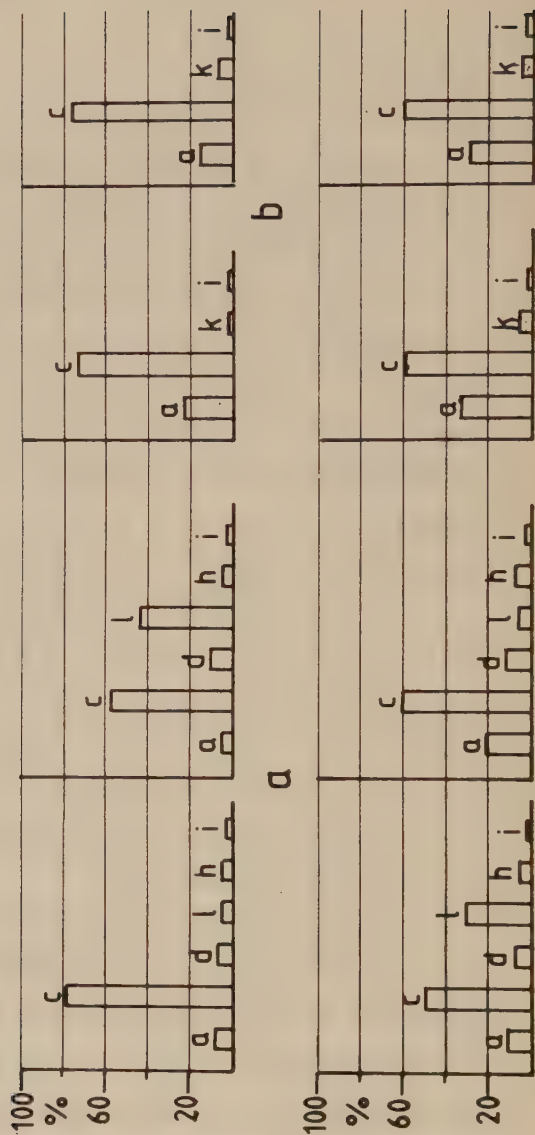


Abb. 15 Gaszusammensetzungen während der thermischen Zersetzung von Probe 5 ($C_8K + FeCl_3/THF$) und 13 ($C_8K + EtMgJ$) bei a) $100^\circ C$, b) $200^\circ C$ c) $300^\circ C$, d) $400^\circ C$.

Schlüssel: a = H_2 , c = H_2O , d = CO , h = CO_2 , i = THF, k = Propylen, l = Ethan.

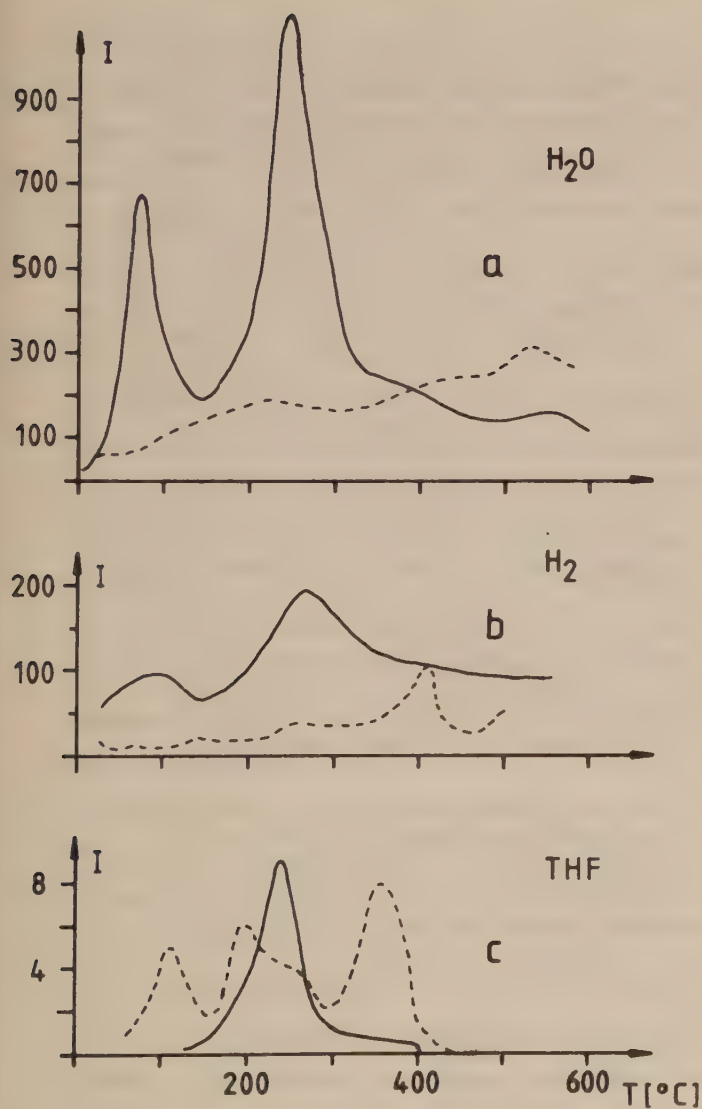


Abb.16 Temperaturabhängigkeiten der Entwicklung von a) H₂O, b) H₂ und c) THF für Probe 13 (ausgezogene Kurven) und Probe 5 (gestrichelte Kurven).

Die Zersetzungskurven ähneln im allgemeinen sehr denen der C_{xK}/THF -Produkte: die Grignard-Probe zeigt eine deutliche Entwicklung von Ethan, was die Anwesenheit des Grignard-Reagens in der Probe beweist. Nachdem die Zersetzung erst bei relativ hohen Temperaturen (200°C bis 300°C, Abb.15) erfolgt, scheint ein Einschluß des Reagens in den Graphit, eventuell über einen THF-Komplex und analog zu $ZnCl_2$, nicht ganz unwahrscheinlich.

Alle Proben, die Nebengruppenmetall-Verbindungen enthalten, zeigen nur schwache THF-Desorptionspeaks (Abb.16c), die exakt mit den Maxima der CO- und Propylen-Entwicklung zusammenfallen. Die Desorptionstemperaturen erinnern auch an die Zersetzungskurven für Cyclopropan für die reine ternäre GIC (Abb.7b) und legen daher eine katalytische Umwandlung von Cyclopropan in Propylen unter Einfluß der feinverteilten Metallverbindungen nahe.

Das einzelne Desorptionsmaximum für THF aus der Grignard-Probe dürfte wohl aus der Zersetzung des $EtMgJ \cdot nTHF$ -Komplexes kommen, da es mit der Ethan-Entwicklung nahezu vollständig korreliert.

Abschließende Zusammenfassung

Die vorliegende Untersuchung ergab im wesentlichen:
a) das gesamte in Graphit eingelagerte Kalium reagiert prinzipiell quantitativ genau so wie Kalium-Metall;

- b) die Existenz von C_8H kann nicht bestätigt werden;
- c) quantitative Untersuchungen zur Solvolyse werden in ihrem analytischen Wert durch die Bildung von Restverbindungen und den Einschluß bedeutender Mengen von Reagens und Produkt stark gemindert;
- d) ternäre GICs, wie in der Literatur beschrieben, entstehen in unterschiedlicher Perfektion sowohl mit C_8K wie mit $C_{24}K$ als Ausgangsverbindung;
- e) stundenlanger Kontakt von THF mit Graphit-Kalium führt zur Zersetzung des THF unter Etherspaltung und Bildung polymerer Verbindungen. Die Mehrheit der Spaltprodukte scheint in den Graphitflocken eingeschlossen zu werden und lässt sich nicht ohne Zerstörung des festen Kohlenstoffrückstands der Reaktion analysieren;
- f) C_8K wird nach 24 Stunden Kontakt mit THF bei Raumtemperatur zerstört; die Struktur der Graphitflocken löst sich langsam auf;
- g) alle Versuche Kalium durch andere Metalle, besonders Übergangsmetalle auszutauschen, schlugen fehl;
- h) es wurde eine neuartige komplexe Graphitverbindung mit $ZnCl_2 \cdot 4THF$ erhalten.

In allen chemischen Umsetzungen mit Graphit-Kalium wurde ein beherrschender Einfluß der Teilchengröße gefunden. In vielfacher Form konnte gezeigt werden, daß die Produkte von Umsetzungen mit Graphit-Kalium von sehr komplexer Natur sind, da die verbleibende Kohlenstoffmatrix bedeutende Mengen an gasförmigen, flüssigen und festen Stoffen in Form von dreidimensionalen Aggregaten

und - ausser Restverbindungen - nicht in lamellarer Einlagerung binden kann.

Die jüngst beschriebene Etherspaltung, die bei der Erwärmung von $C_{24}K(THF)_{1.0}$ auf $60^{\circ}C$ auftritt [33], konnte als allgemeine Reaktion beim Kontakt von Graphit-Kalium mit flüssigem THF identifiziert werden und einige ihrer Folgeprodukte charakterisiert werden.

Diese From der Zersetzung von THF liefert andere Produkte als die Pyrolyse (siehe oben) und bevorzugt deutlich die Entstehung von C_3 -Molekülen gegenüber der Etherspaltung von THF mit Alkali-Alkylverbindungen [34].

Das Ausmaß und die optisch sichtbaren Folgen der irreversiblen Reaktion von Graphit-Kalium mit THF sind sehr unterschiedlich: für Verbindungen der ersten Stufe tritt eine leicht sichtbare Reaktion ein (Gasentwicklung, Farbumschlag, Niederschlag von Polymeren), während Verbindungen der zweiten Stufe praktisch nicht sichtbar reagieren. In beiden Fällen finden jedoch irreversible Reaktionen statt.

Alle chemischen Reaktionen mit Graphit-Kalium weisen auf die metallische Natur des eingelagerten Kaliums hin; lediglich in der Reaktion von THF wurde ein gradueller Unterschied zwischenerster und zweiter Stufe festgestellt. Obwohl verschiedenartige spektroskopische Verfahren die Ladungsübertragung von Kalium auf Graphit und dabei einen massiven Unterschied zwischen erster und zweiter Stufe im wesentlichen unbestreitbar festgestellt haben, verhält sich das Kalium in Graphit wie im

Metall, das heisst, es reagiert mit allen Molekülen, die freie elektronische Zustände bei Energien unterhalb der Bandkante von Graphit aufweisen. Graphit-Kalium kann daher als eine intermetallische Phase, vergleichbar mit Kaliumamalgam, angesehen werden. Der wesentliche Unterschied zu Kaliummetall ist die weitgehende Aufhebung der dreidimensionalen homoatomaren kooperativen Wechselwirkung. Die in der Literatur behaupteten und herausgestellten speziellen Eigenschaften von Graphit-Kalium gegenüber Lösungsmitteln [15], Metallhalogeniden [26] oder in katalytischen Anwendungen [35,36] rühren wohl - wenn sie überhaupt existieren - nur von topochemischen Komplikationen, die eine "gebremste" Reaktion bewirken (der "Einwichelpapiereffekt" der Kohlenstoffschichten auf das Reagens Kalium), und nicht von speziellen elektronischen Effekten des intercalierten Zustands her. Diese sind zwar vorhanden, spielen aber wegen der Empfindlichkeitsgrenze einer chemischen Reaktion auf solche Effekte (in der Größenordnung der Energie einer chemischen Bindung) nur eine untergeordnete Rolle in der Chemie des Graphit-Kaliums. Diese Chemie scheint schließlich nicht sehr verschieden von derjenigen einer physikalischen Mischung von Kalium auf Kohlenstoff zu sein.

Literaturverzeichnis

- [1] W.Rüdorff and E.Schulze; Z.Anorg.Allg.Chem., 273, 156 (1954)
- [2] A.Hérolde in: Intercalated Materials Vol.6 (Ed. F.Levy), D.Reidel Holland 1979, p.323
- [3] M.E.L.Makrini, D.Guerard, P.Lagrange and A.Hérolde; Carbon, 18, 203 (1980) and references therein
- [4] P.Lagrange, M.H.Portmann and A.Hérolde; C.R.Acad.Sci. Paris, C283, 511 (1976)
- [5] F.Béguin, R.Setton, A.Hawwi and P.Touzain; Mat.Sci.Eng., 40, 167 (1979)
- [6] J.Amiel, P.Delhaes, F.Béguin and R.Setton; Mat.Sci.Eng., 31, 243 (1977)
- [7] L.Facchini, A.P.Legrand, F.Béguin, R.Setton and G.Hermann in: Physics of Intercalation Compounds, (Solid State Science Series Vol.38) (Ed. L.Pietronero and E.Tosatti), Springer Verlag Berlin Heidelberg New York 1981, p.103
- [8] D.Braga, A.Ripamonti, D.Savoia, C.Trombini and A.Umani-Ronchi; J.Chem.Soc.Chem.Comm., 927 (1978)
- [9] D.J.Gillespie, A.C.Ehrlich and P.F.Waters; Synth.Met., 3, 149 (1981)
- [10] C.Ungureanu and M.Palie; Synth.React.Inorg.Met.-Org.Chem., 7, 581 (1977)
- [11] J.B.Rashikov, J.M.Panayotov and V.C.Shishkova; Carbon, 17, 103 (1978)
- [12] D.Savoia, C.Trombini and A.Umani-Ronchi; J.Org.Chem., 43, 2907 (1978)
- [13] C.Ungureanu and M.Palie; J.Chem.Soc.Chem.Comm. 388 (1975)
- [14] A.S.Fialkov, T.N.Zhuikova, T.K.Kaz'mina, N.A.Savost'yanova and Yu.N.Novikov; Izv.Akad.Nauk.SSSR, 14, 1844 (1978)

- [15] D.E.Bergbreiter and J.M.Killough; J.Am.Chem.Soc., 100, 2126 (1978)
- [16] D.E.Bergbreiter and J.M.Killough; J.Chem.Soc.Chem.Comm., 913 (1976)
- [17] L.B.Ebert, L.Matty, D.R.Mills and J.C.Scanlon; Mat.Res.Bull., 15, 251 (1980)
- [18] R.Schlögl and H.P.Boehm; Preprints Carbon '80 3rd Internat. Carbon Conference Baden-Baden 1980, p.89
- [19] R.Schlögl and H.P.Boehm; Carbon, submitted
- [20] P.Lagrange, A.Métrot and A.Hérolde; C.R.Acad.Sci.Paris, C278, 701 (1974)
- [21] M.Barber, E.L.Evans and J.M.Thomas; Chem.Phys.Lett., 18, 423 (1973)
- [22] M.F.Quinton; Thesis Université Orléans 1981
- [23] G.Merle and J.Golé; Bull.Soc.Chim.France, 1082 (1976)
- [24] F.Weiss and W.Büchner; Helv.Chim.Acta, 46, 1121 (1963)
- [25] P.leBerre; Bull.Soc.Chim.France, 1198 (1961)
- [26] D.Marchand, M.Lagues and A.P.Legrand; Preprints Carbon '80, Internat. Carbon Conference Baden-Baden 1980, p.85
- [27] M.Bogert and G.Powell; J.Am.Chem.Soc., 68, 506 (1946)
- [28] H.Schäfer-Stahl; J.Chem.Soc.Dalton Trans., 328 (1980)
- [29] D.Braga, A.Ripamonti, D.Savoia, C.Trombini and A.Umani-Ronchi; J.Chem.Soc.Dalton Trans., 2026 (1979)
- [30] M.E.Vol'pin, Yu.N.Novikov, M.D.Lapkina, V.J.Kasatochkin, Yu.T.Struchkov, M.E.Kazakov, R.A.Stukan, V.A.Povitskij, Yu.S.Karimov and A.V.Zvarikina; J.Am.Chem.Soc., 97, 3366 (1975)
- [31] D.J.Smith, R.M.Fisher and L.A.Freeman; J.Catal., 72, 51 (1981)
- [32] R.Schlögl and H.P.Boehm; Extended Abstracts, 15th Bienn.Conf.Carbon, Philadelphia 1981, p.276

- [33] P.Pfluger, V.Geiser, S.Stolz and H.J.Güntherodt;
Synth.Met., 3, 27 (1981)
- [34] F.Béguin, J.Jegoudez, C.Mazières and R.Setton;
C.R.Acad.Sci.Paris, 293,II-969 (1981)
- [35] R.L.Letsinger and D.F.Pollart; J.Am.Chem.Soc., 78,
6079 (1956)
- [36] M.A.M.Boersma; Catal.Rev.Sci.Eng., 10, 243 (1974)

Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Effizienz der in der Einleitung vorgestellten Methodenkombination konnte nachgewiesen werden, allerdings sind die Komplikationen, die dadurch entstehen daß die zu untersuchenden Proben Festkörper und keine molekularen Verbindungen sind, wesentlich größer als zu Anfang angenommen wurde.

Beispielsweise erwies sich die Frage nach dem Standard, gegen den einlagerungsbedingte chemische Verschiebungen in der XPS bestimmt werden können, als äusserst kritisch:

- a) die "freie" Substanz Graphit weist eine strukturabhängige C 1s B.E. auf. Da strukturelle Änderungen eine zwangsläufige Folge der Intercalation sind (Fehlorderungen, induzierte Gitterdefekte), ist die experimentell messbare Verschiebung des C 1s Signals kein Maß für die elektronischen Wechselwirkungen bei der Einlagerung;
- b) die freien Intercalate sind durch Festkörpereffekte oft schwer untersuchbar (Sn-organische Verbindungen);
- c) es ist durchaus zweifelhaft, ob das "freie" Intercalat überhaupt ein geeigneter Bezug für die nur durch Wechselwirkungen mit den Graphitschichten bewirkten Veränderungen ist, da die Struktur einer Verbindung im freien und im eingelagerten Zustand durchaus nicht gleich zu sein hat ($\text{SnCl}_4 \rightarrow \text{SnCl}_6^{2-}$, $\text{FeCl}_3 \rightarrow \text{FeCl}_4^-$, $\text{THF} \rightarrow \text{organische Folgeprodukte}$). Immer entstehen dabei Verbindungen, die durch die struktursteuernde Wirkung des Wirtsgitters stabiler sind als die freien Moleküle.

Allerdings braucht das Wirtsgitter nicht selbst an der Reaktion beteiligt sein ($\text{Gr} + \text{SnCl}_4 \xrightarrow{\text{Cl}_2} \text{C}_x\text{SnCl}_6$), es kann auch eine solche Reaktion katalysieren ($\text{SnCl}_4 + 2\text{HCl} \xrightarrow{\text{Gr}} \text{H}_2\text{SnCl}_6$).

Insgesamt kann also durch unterschiedliche Eigenschaften einer Verbindung im freien und intercalierten Zustand keine direkte Aussage über die elektronischen Wechselwirkungen dieser Verbindung mit Graphit getroffen werden; im allgemeinen wurden die Effekte, die von unmittelbaren Graphit-Intercalat-Wechselwirkungen ausgehen, als untergeordnet wichtig gefunden gegenüber Veränderungen die durch die bloße Anwesenheit der Graphitschichten induziert werden (topochemischer Effekt).

Folgende Aussagen lassen sich aus den angestellten Untersuchungen machen:

I Donor-Graphite

- 1) Im allgemeinen (ausser C_xLi) werden diese Verbindungen am besten als intermetallische Verbindung mit Orbital-Wechselwirkungen der Metalle (ns) mit dem Graphit (p_z) beschrieben. Der metallische Charakter der eingeschobenen Alkaliatome ist am stärksten in den 1.Stufe-Verbindungen (besondere Stöchiometrie, direkte Atom-Atom-Wechselwirkungen in dichter Packung), aber wesentlich schwächer in allen, untereinander sehr ähnlichen, höheren Stufen (größeres Ladungsdefizit an den intercalierten Atomen). Chemisch jedoch ist dieser Unterschied nicht feststellbar; alle GIC's reagieren als ob sie Alkali-Metalle wären.

- 2) Der quantitative Verlauf aller Reaktionen an GIC's ist stark sterisch beeinflusst. Nur ein kleiner Teil der Oberfläche ist reaktiv (Prismenflächen, Selektivität).
- 3) Wesentliche Mengen möglicher Reaktionsprodukte von Alkali-GIC's mit Metall-Halogeniden, organischen Molekülen oder Metall-Carbonylen werden in nicht lamellarer Form als drei-dimensionale Aggregate oder Gasblasen im Graphit eingeschlossen. Oft werden dadurch Reaktionen nicht erkannt oder Verbindungen, die angeblich lamellare GIC's sind, enthalten das Übergangsmetall zum Beispiel als feinste Tröpfchen, die im TEM sichtbar werden.
- 4) Austausch-Reaktionen mit Alkalimetall-GIC's sind offenbar grundsätzlich erfolglos, da sich entweder reaktions-träge Einschlussverbindungen bilden, oder aber die reaktiven Prismenflächen durch Reaktionsprodukte verstopft werden.
- 5) Donorverbindungen mit Übergangsmetallen scheinen nicht synthetisierbar zu sein. Freie Metallatome bilden drei-dimensionale Agglomerate (hohe Kohäsionsenergie der Übergangsmetalle) und reaktive Verbindungen der formalen Oxidationsstufe 0 (Carbonyl-Anionen) bilden offenbar Acceptor-Graphite.

II Acceptor-Graphite

- 1) In diesen GIC's ist die Graphit-Intercalat-Wechselwirkung im allgemeinen sehr viel geringer als bei Donor-Graphiten.
- 2) Die molekulare Natur des einzulagernden Stoffes

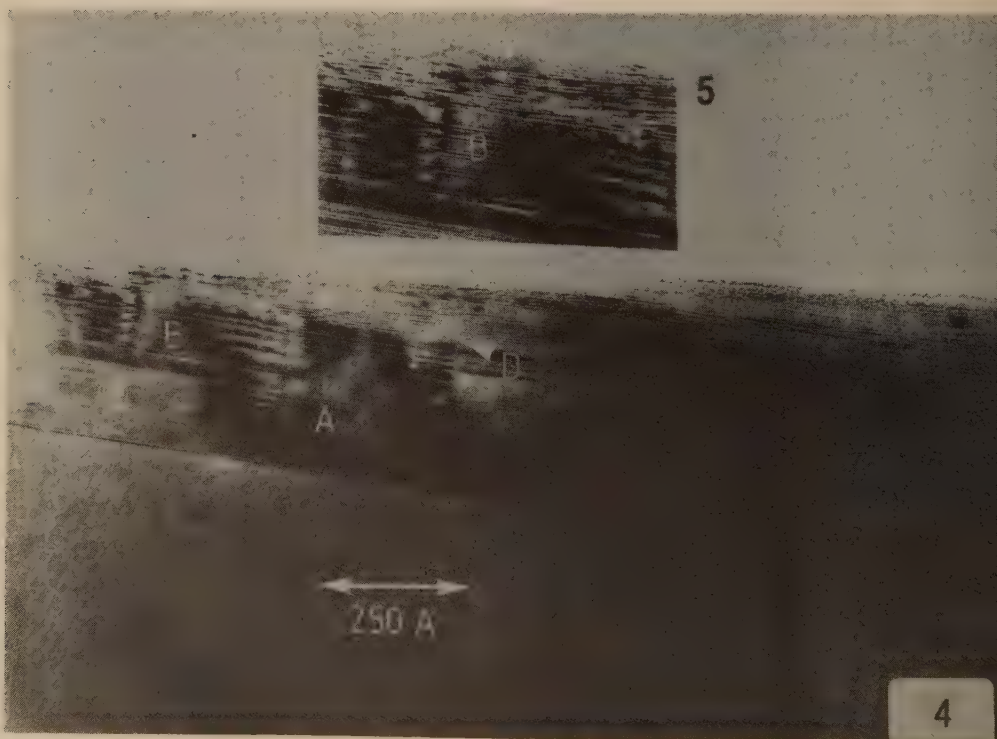
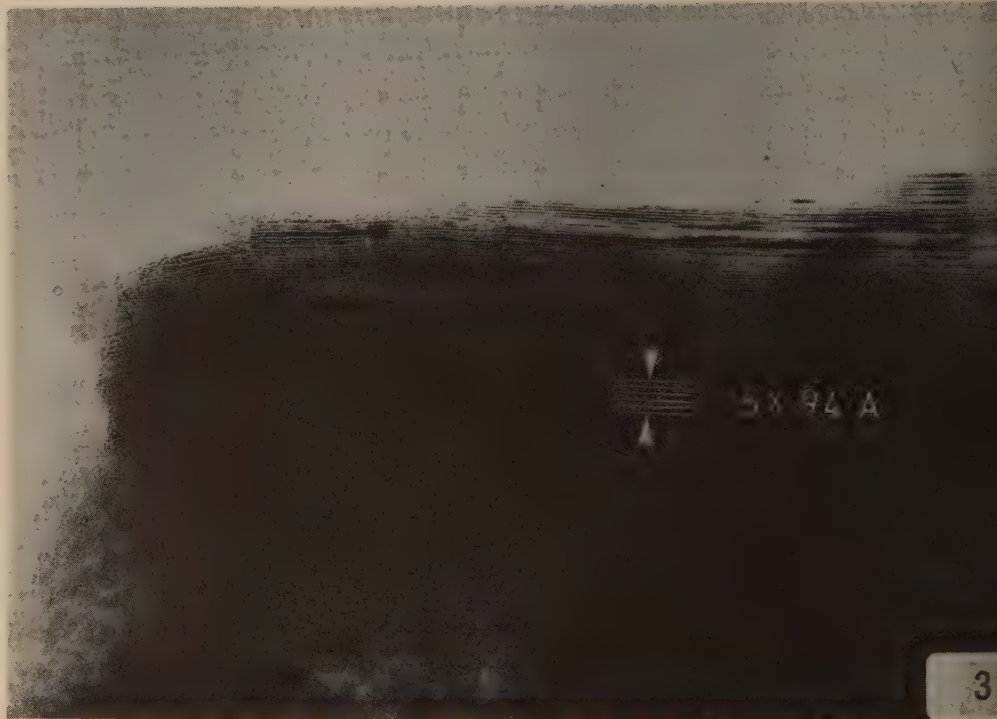
bedingt Komplikationen durch Reaktionen dieses Stoffes mit Hilfsstoffen (Chlor, AlCl_3 , Lösungsmittel) oder mit sich selbst unter der Wirkung des Graphits (siehe oben).

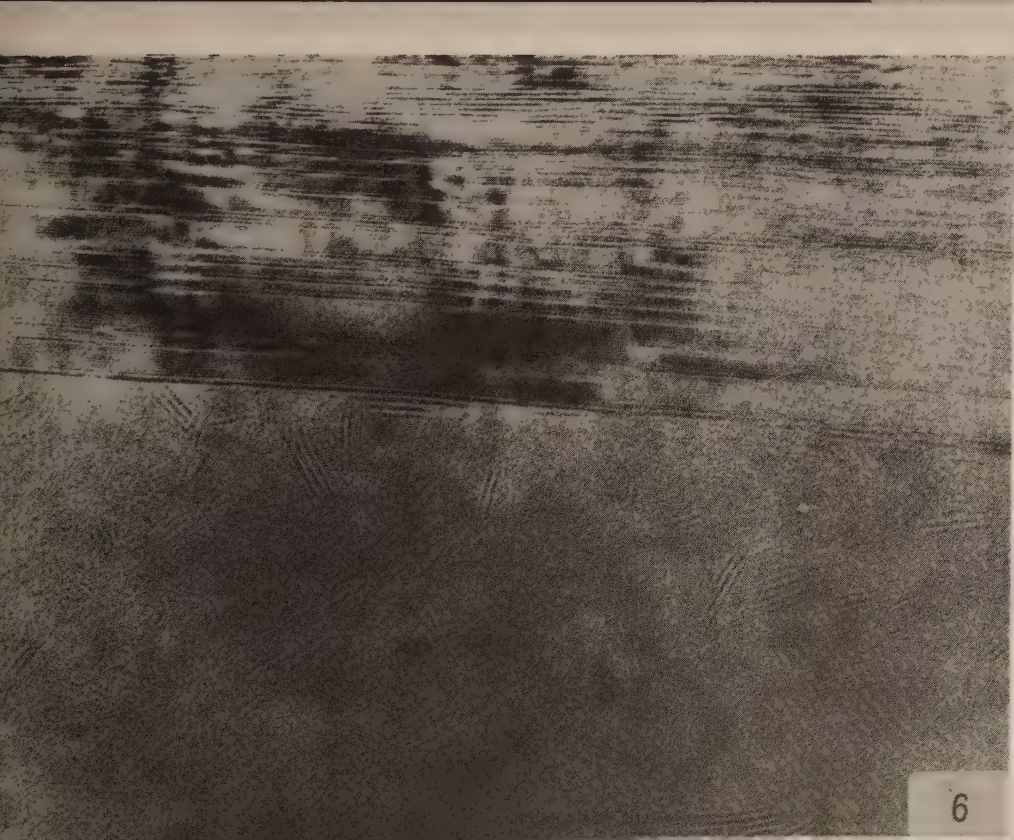
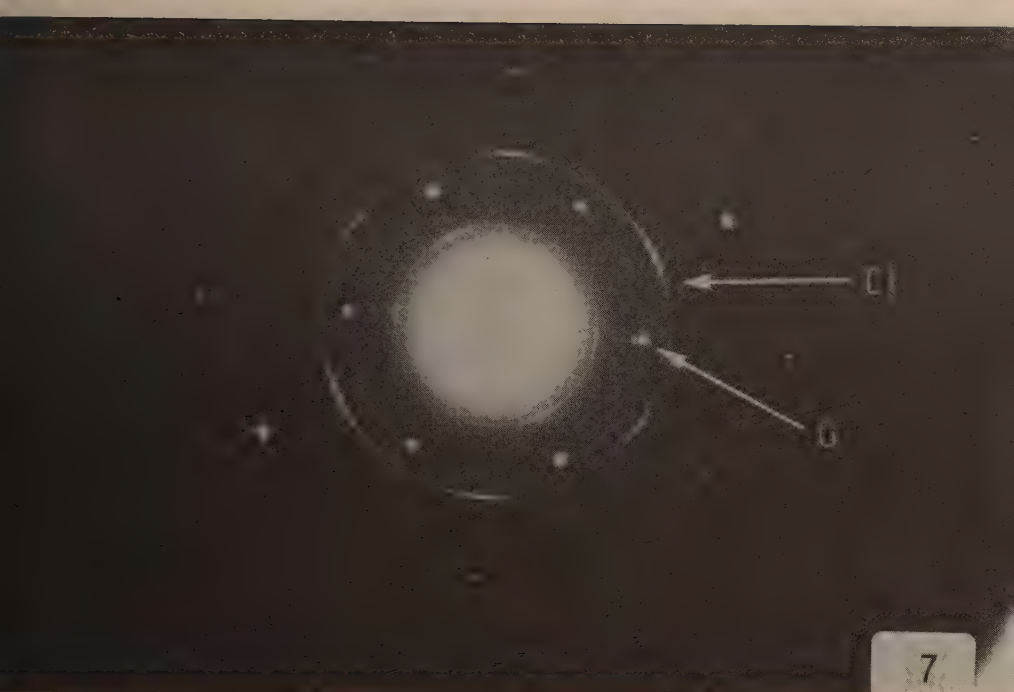
- 3) Allgemein sind Acceptor-Graphite analytisch schlecht definierbare Festkörper mit stark fehlgeordneten Strukturen. Sie sind höchst empfindlich gegen ihre Umgebung: bereits Lagern unter Inertgas kann sie grundsätzlich verändern. An Luft zersetzen sie sich in unterschiedlichen, oft langdauernden Reaktionen; Erwärmen unter Vakuum führt zu oxidativ versiegelten reaktionsträgen Einschlussverbindungen.
- 4) Die Oberflächen der Graphitkristalle spielen bei Acceptor-Graphiten eine äusserst wichtige Rolle:
 - a) sie müssen vor der Intercalation partiell oxidiert werden,
 - b) an ihnen wachsen oft die Kristallite des Intercalates; sie stellen Kristallkeime dar und bestimmen dadurch die Struktur der endgültigen Verbindung mit,
 - c) an ihnen sind Stoffe chemisorbiert (Metall-Halogenid, HCl , Chlor etc.), die für die Reaktivität der gesamten Graphit-Verbindung entscheidend sind,
 - d) sie stellen bei irreversiblen Teilreaktionen einen Acceptor dar: sie werden teilweise chloriert, fluoriert oder oxidiert.
- 5) Die Ladungen, die vom Graphit übernommen werden, führen bei Metall-Halogenid-Graphiten nicht notwendiger-

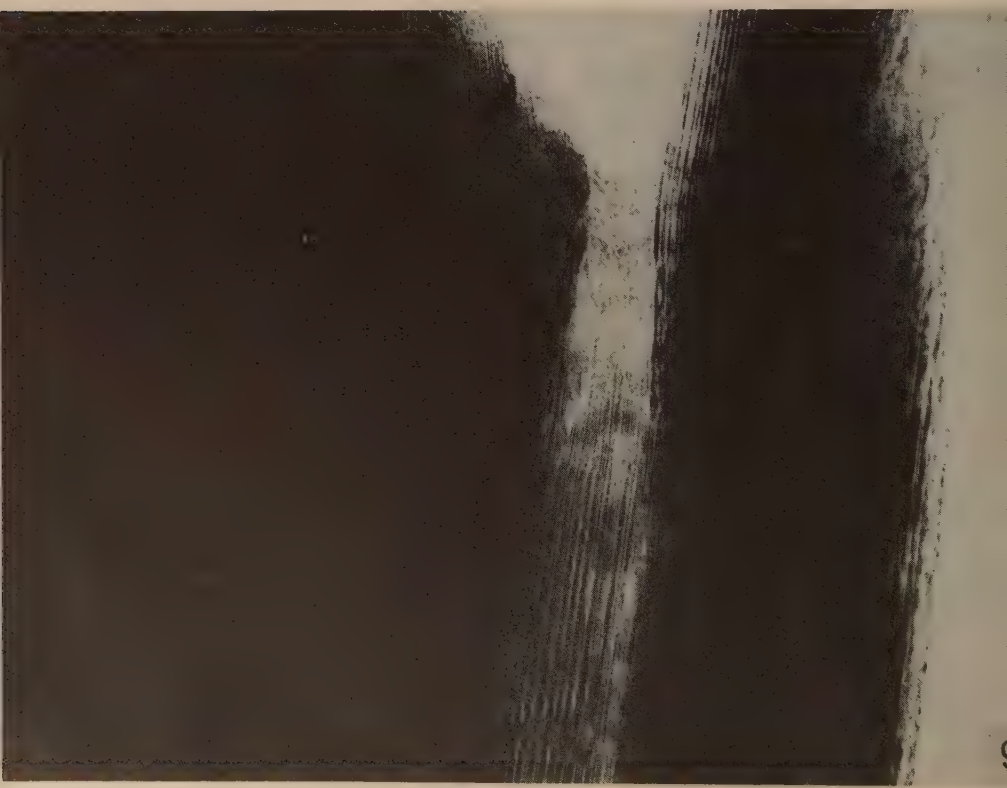
Photographien zu Kapitel 2

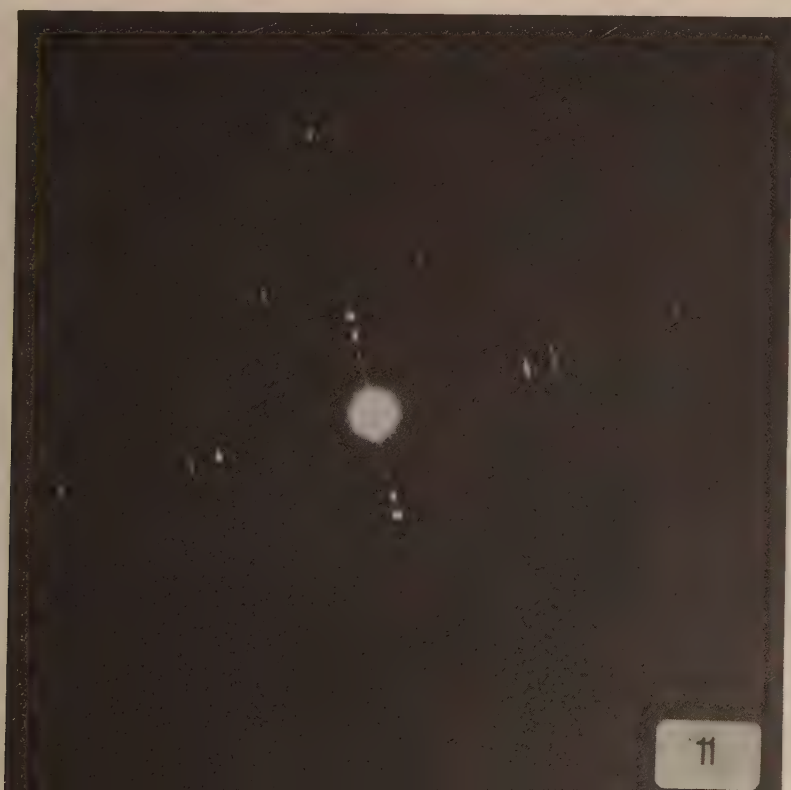
Die Vergrößerungsfaktoren betragen etwa
15 mm pro 10 nm wenn sie nicht exakter angegeben sind.
Die Abbildungsnummern beziehen sich auf den Text von
Kapitel 2 (ab S. 96 und S. 113)

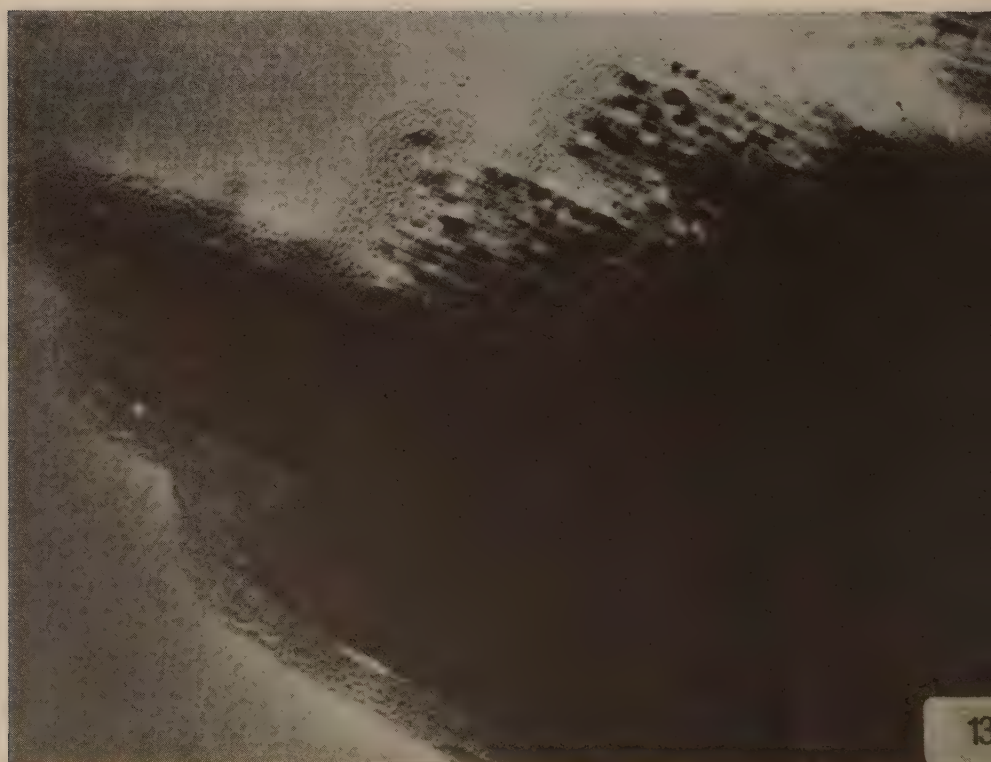
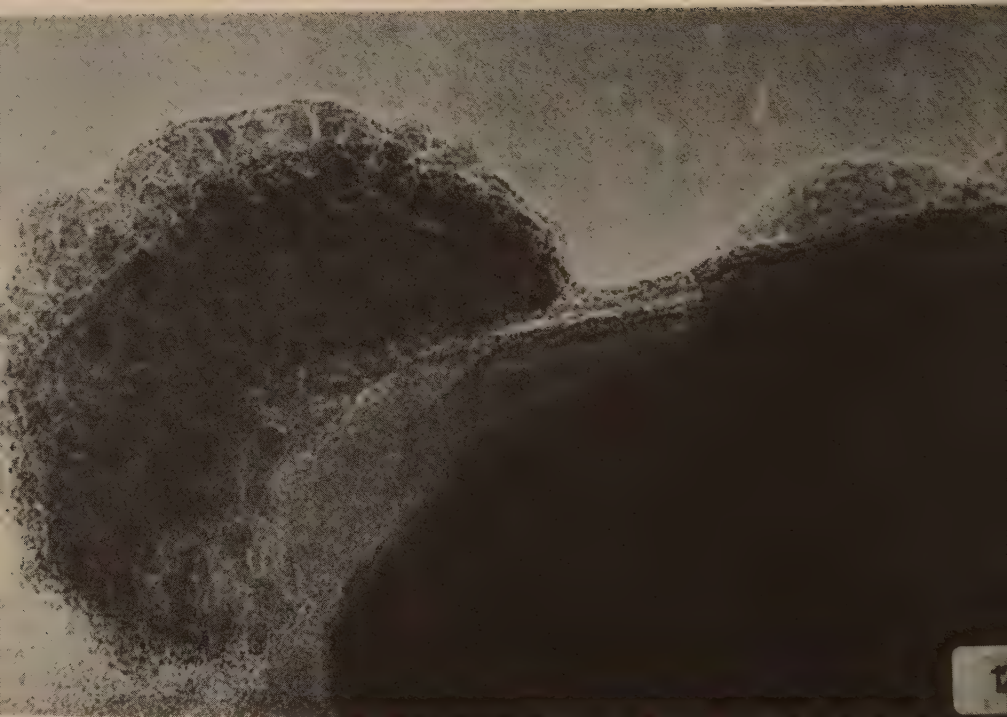








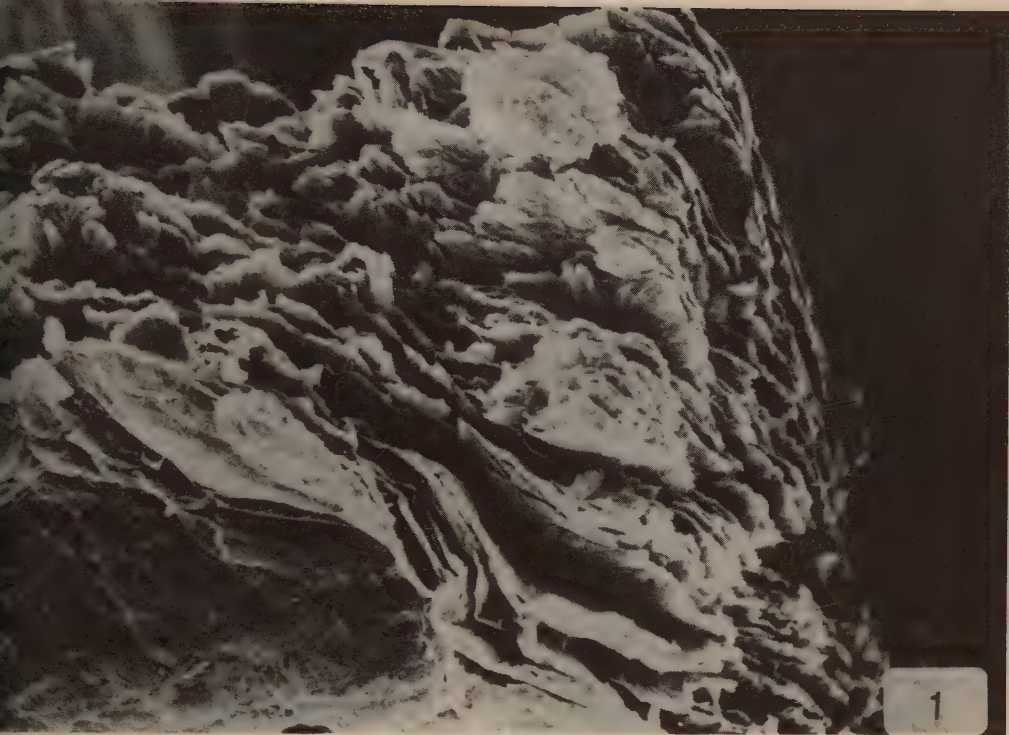




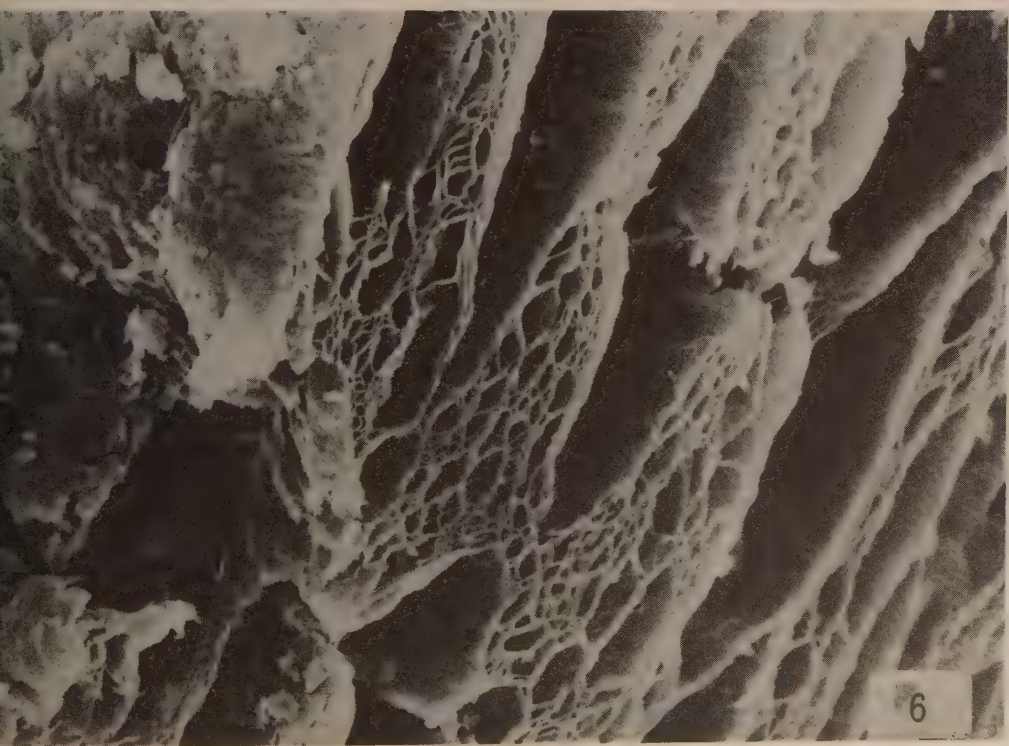
Photographien zu Kapitel 5

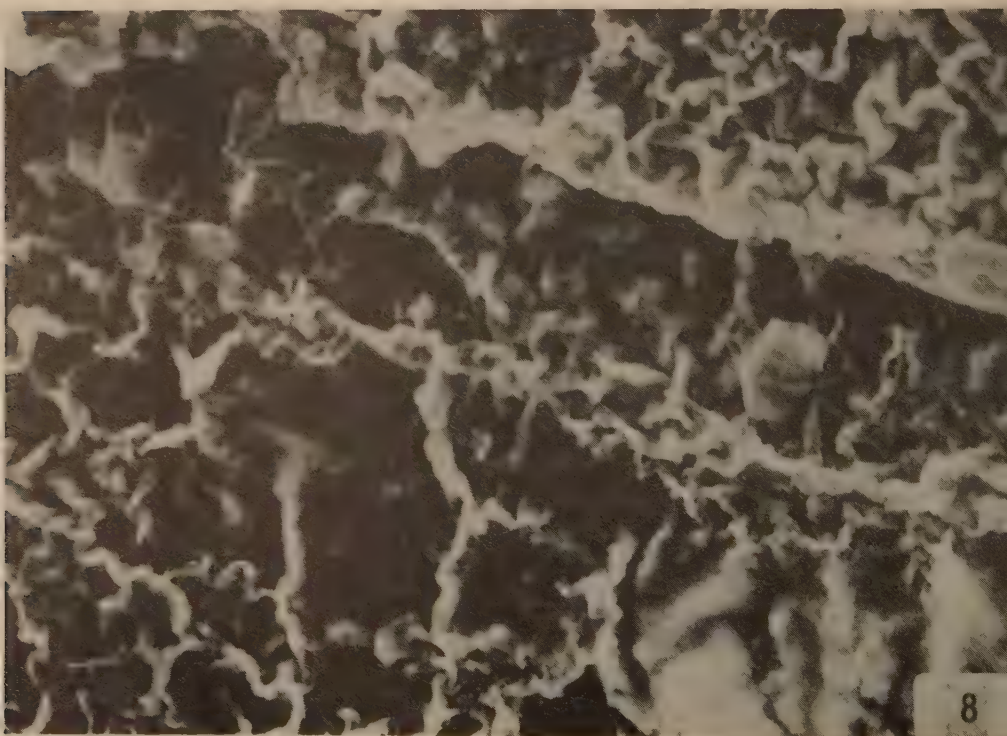
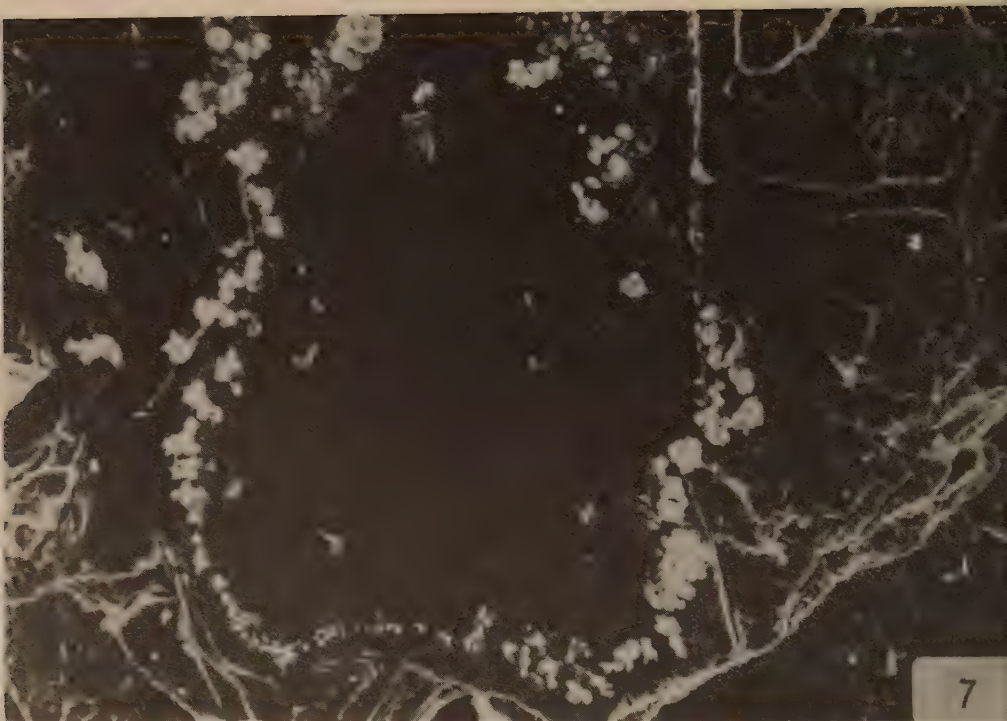
Die Vergrößerungsfaktoren betragen etwa

Abbildung	μm	entsprechen	mm
1	50		19
2	30		17
3	1		23
4	10		26
5	50		29
6	30		33
7	50		12
8	10		15
9	10		26











Lebenslauf

23.2 54 in München geboren

Eltern: Dr.Elmar Schlögl, OPDir
 Mathilde Schlögl, geb.Weileder

September 1960: Eintritt in die Volksschule an der
 Rotbuchenstrasse, München

September 1964: Übertritt in das Albert-Einstein
 Gymnasium, München

Juni 1973: Reifeprüfung

November 1973: Beginn des Studiums der Chemie an der
 Ludwig-Maximilians-Universität München

Mai 1976: Vordiplom-Prüfung

11.5.1978: Hauptdiplom-Prüfung

Juni 1978 bis

April 1979: Diplomarbeit bei Prof.Dr.H.P.Boehm,
 Institut für Anorganische Chemie der
 Universität München

Juni 1979 bis

Juli 1982: Doktorarbeit unter gleicher Leitung
seit

April 1979: wissenschaftliche Hilfskraft (Vollzeit)

